Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

MATHÉMATIQUES

DUALITÉ MÉTRIQUE DANS LA GÉOMÉTRIE À DEUX DIMENSIONS DE FINSLER, EN PARTICULIER, SUR UNE SURFACE ARBITRAIRE*

Par P. K. RAŠEVSKIJ

(*Présenté par S. N. Bernstein, de l'Académie, le 5. V. 1935*)

1. Il est bien connu que le principe de dualité sur un plan projectif conserve sa validité si l'on passe à une géométrie métrique au moyen d'une section conique prise pour absolu. Dans la géométrie ainsi obtenue d'une surface à courbure constante et différente de zéro, une dualité a lieu entre les points et les distances les séparant d'une part, et les géodésiques et les angles qu'elles forment d'autre part.

Le présent travail fait partie de la série de recherches dues à l'initiative du prof. B. Kagan et ayant pour but l'extension du principe métrique de dualité à une classe plus étendue de constructions métriques. Le but essentiel de cette note est de montrer que le principe de dualité métrique peut être réalisé d'une façon fort naturelle dans une géométrie particulière des éléments linéaires du domaine binaire. Ce qu'il y a de plus important, c'est qu'à ce point de vue le principe de dualité est en vigueur dans la géométrie intérieure sur une surface arbitraire.

2. Considérons un domaine binaire des variables x, y. C'est l'élément linéaire (x, y, z), où $z = \frac{dy}{dx}$, qui sera notre notion fondamentale, et c'est le domaine ternaire des éléments linéaires aux coordonnées x, y, z que nous avons à envisager. Voici la relation fondamentale qui relie entre eux les éléments linéaires: les éléments (x, y, z) et $(x+dx, y+dy, z+dz)$ sont dits infiniment proches, si $dy - zdx = 0$. Dans le domaine ternaire des éléments x, y, z, on peut faire la transformation de coordonnées

$$X = X(x, y, z), \quad Y = Y(x, y, z), \quad Z = Z(x, y, z) \qquad (1)$$

à condition que la notion de proximité infinie des éléments ne change pas de sens. Autrement dit, la relation $dy - zdx = 0$ doit être équivalente à $dY - ZdX = 0$ et, par conséquent, ce sont toutes les transformations de contact possibles que nous admettrons comme transformation de coordonnées (1).

Nous appellerons ligne une famille d'éléments linéaires x, y, z d'un même paramètre t, si des éléments infiniment proches x, y, z correspon-

* «Surface» dans le sens adopté par la géométrie différentielle classique.

dent aux valeurs infiniment proches du paramètre t, c'est-à-dire si le long de la ligne $dy - zdx = 0$ a lieu. En particulier, une famille d'éléments linéaires sera une ligne, si x, y sont constants, et z variable. (Quant à la notion de point, elle n'aura pas ici pour nous de sens géométrique: nous allons employer le terme «point» dans un sens de convention, en entendant sous cette expression une ligne, le long de laquelle x et y demeurent constants dans un système donné de coordonnées).

3. Construisons une métrique dans notre domaine d'éléments linéaires. Introduisons, notamment, une distance entre deux éléments infiniment proches (x, y, z) et $(x + dx,\ y + dy,\ z + dz)$:

$$ds = Adx + Bdz. \tag{2}$$

A et B y sont des fonctions arbitrairement choisies de x, y, z. Puisque pour deux éléments infiniment proches $dy = zdx$, il est superflu d'introduire dy dans la forme linéaire (2). En effectuant la transformation de coordonnées (1), l'expression (2) ne change pas d'aspect, tandis que A et B subissent une certaine transformation.

4. Nous appellerons les lignes le long desquelles $ds = Adx + Bdz = 0$, lignes nulles de notre métrique. Puisque le long de toute ligne $dy - zdx = 0$, c'est-à-dire $z = y'$, cette condition peut être écrite sous la forme

$$A(x, y, y')\,dx + B(x, y, y')\,dy' = 0. \tag{3}$$

On obtient ainsi une équation différentielle du second ordre. Donc, les lignes nulles forment une famille à deux paramètres.

Nous entendrons sous le terme de distance de deux lignes nulles infiniment proches la distance entre deux de leurs éléments linéaires infiniment proches quelconques. Le choix de ces éléments sur les lignes nulles données importe peu, car un déplacement infiniment petit d'un élément sur sa ligne nulle n'altère pas la distance entre cet élément et un autre élément infiniment proche.

Coordonnées canoniques. A l'aide de la transformation de contact (1), on peut parvenir à transformer une famille de lignes nulles (comme du reste n'importe quelle famille à deux paramètres) en une famille de points. Autrement dit, on peut passer à un système de coordonnées (x, y, z) dans lequel l'équation des lignes nulles sera: $x = a$, $y = b$.

Dans ce système de coordonnées, le long de la ligne nulle on a non seulement $ds = 0$, mais aussi $dx = 0$; l'équation (2) prend la forme $0 = Bdz$, d'où il vient que $B = 0$, et la métrique prend la forme

$$ds = A(x, y, z)\,dx. \tag{4}$$

Nous obtenons la métrique ordinaire de Finsler, à cela près que nous interprétons ds en premier lieu comme distance entre deux éléments linéaires infiniment proches, et en second lieu seulement comme distance entre les points infiniment proches en lesquels ces éléments linéaires sont donnés. Les points y jouent le rôle des lignes nulles de la métrique.

Ainsi, les données qui déterminent la métrique (2) sont au fond équivalentes à celles qui déterminent la métrique (4) de Finsler que l'on obtient en passant aux coordonnées canoniques. Mais la métrique sous la forme (4) ne saurait nous suffire, car je me propose ici même d'examiner deux métriques de la forme (2) qui ne peuvent pas être simultanément réduites à la forme (4).

5. Quant à la notion de l'angle, nous la définissons d'abord pour deux éléments infiniment proches d'une seule et même ligne nul-

le. Pour les coordonnées canoniques il s'agira d'éléments linéaires, en un seul et même point: (x, y, z) et $(x, y, z+dz)$. L'angle entre ces éléments se définit, dans la métrique (4) de Finsler*, par une formule qu'on peut fonder sur des réflexions géométriques assez évidentes.

$$d\theta = dz \sqrt{\frac{\frac{\partial^2 A}{\partial z^2}}{A}}.$$

Nous allons définir l'angle entre deux courbes infiniment proches arbitraires comme l'angle entre deux éléments linéaires infiniment proches de ces courbes situés sur la ligne nulle commune. Dans les coordonnées canoniques, ce seront les éléments linéaires des courbes en leur point d'intersection.

6. Nous appellerons ligne géodésique de la métrique (2) la courbe dont tout segment possède la propriété suivante. Menons les lignes nulles de notre métrique par les éléments linéaires aux bouts d'un segment et faisons varier ce dernier de telle façon que les éléments linéaires de ses bouts viennent à glisser le long de ces lignes nulles. Alors, la variation du segment étant arbitraire pour le reste, la variation de l'intégrale curviligne $\int (Adx + Bdz)$ doit être nulle.

Il est évident que dans les coordonnées canoniques, où les lignes nulles se transforment en points, il s'agira d'une variation du segment de courbe, telle que les éléments linéaires des bouts appartiennent à des points immobiles.

7. Nous pouvons maintenant passer à l'exposé du fond de la question. Considérons simultanément dans le domaine des éléments linéaires (x, y, z) les deux métriques

$$\begin{aligned} ds_1 &= A_1 dx + B_1 dz, \\ ds_2 &= A_2 dx + B_2 dz. \end{aligned} \tag{6}$$

Posons $\begin{vmatrix} A_1 B_1 \\ A_2 B_2 \end{vmatrix} \neq 0$; ceci équivaut à ce que les lignes nulles des deux métriques forment deux familles différentes à deux paramètres.

Prenons deux lignes nulles infiniment proches de la première métrique C_1 et C_1'. Nous pouvons mesurer la distance entre elles dans la première métrique [d'après (4)]. Désignons cette distance par ds. Dans la seconde métrique C_1 et C_1' ne sont plus des lignes nulles et, par conséquent, la distance entre elles ne peut être définie d'une façon invariante. Mais, par contre, dans la seconde métrique on peut mesurer l'angle entre C_1 et C_1', que nous désignerons par $d\theta_2$.

Formons la grandeur K_1, que nous appellerons courbure de la première métrique par rapport à la seconde,

$$K_1 = \left(\frac{d\theta_2}{ds_1}\right)^2. \tag{7}$$

On démontre sans peine que $K_1 = K_1(x, y, z)$, où x, y, z est la position limite des éléments linéaires infiniment proches sur C_1 et C_1'.

Donc, $K_1(x, y, z)$ *est le carré du rapport de l'angle entre* C_1 *et* C_1' *dans la seconde métrique à la distance entre* C_1 *et* C_1' dans la première métrique. C_1 et C_1' sont des lignes nulles de la première métrique qui passent par les éléments linéaires infiniment proches de (x, y, z).

---

* C'est cette forme justement que prend notre métrique (2) dans les coordonnées canoniques.

Définissons maintenant la notion fondamentale. *La première métrique s'appelle métriquement conjuguée par rapport à la seconde, si l'expression* (7) *garde une valeur constante pour toute ligne nulle* C_1 *donnée, indépendamment du choix de la ligne nulle* C_1' *infiniment proche de* C_1.

Autrement dit, en prenant une ligne nulle donnée C_1 et toutes les lignes nulles possibles C_1' infiniment proches de celle-là, on obtient une proportionnalité entre leurs distances dans la première métrique et leurs angles dans la seconde métrique. Autrement encore: dans la multiplicité binaire des lignes nulles C_1 les distances de la première métrique sont liées de façon conforme avec les angles de la seconde.

La première métrique est dite conjuguée géodésiquement par rapport à la seconde, si les lignes nulles C_1 *en sont des géodésiques de la seconde métrique.*

Deux métriques (6) s'appellent complètement conjuguées, si chacune est en même temps métriquement et géodésiquement conjuguée par rapport à l'autre.

Il est impossible d'exposer dans cette brève note les méthodes de recherches et les conditions auxquelles deux métriques se trouvent conjuguées. Signalons toutefois que si pour une métrique donnée $ds_1 = A_1dx + B_1dz$ une métrique complètement conjuguée $ds_2 = A_2dx + B_2dz$ peut être construite, cela n'est possible que d'une seule façon (à un facteur constant près).

8. Dans notre schéma, ce qu'il y a de plus essentiel, c'est peut être la possibilité de la réaliser, en particulier, dans la géométrie différentielle classique.

Examinons la géométrie intérieure d'une surface arbitraire (x, y) donnée par la forme quadratique de Gauss

$$ds^2 = Edx^2 + 2Fdxdy + Gdy^2. \tag{8}$$

Construisons dans le domaine des éléments linéaires de cette surface (x, y, z) deux métriques du genre (6). Définissons notamment la distance entre les éléments infiniment proches dans la première métrique comme une distance dans le sens de Gauss entre des points où ces éléments sont donnés; la distance dans la seconde métrique, comme un angle dans le sens de Gauss entre les lignes géodésiques sur la surface qui sont définies par ces éléments linéaires. Le résultat essentiel, c'est que ces deux métriques seront complètement conjuguées. Les points serviront notamment de lignes nulles C_1 pour la première métrique et de géodésiques pour la seconde, tandis que les géodésiques dans le sens de Gauss seront des géodésiques pour la première métrique et des lignes nulles C_2 pour la seconde.

La courbure (7) de la première métrique par rapport à la seconde coïncide avec la courbure gaussienne de la surface. Par conséquent, les angles entre les points infiniment proches dans la seconde métrique sont proportionnels à leurs distances dans la première métrique, le coefficient de proportionnalité étant la racine carrée de la courbure gaussienne.

La courbure de la seconde métrique par rapport à la première est égale à 1, c'est-à-dire que les angles entre les géodésiques infiniment proches dans la première métrique sont égaux à leurs distances dans la seconde métrique.

Institut mathématique de l'Université
Moscou

Manuscrit reçu
le 5. V. 1935.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

AÉRODYNAMIQUE

SUR LA THÉORIE DES SILLAGES

Par. J. SEKERŽ-ZENKOVIČ (SEKERJ-ZENKOWITCH)

(Présenté par S. Čaplygin, de l'Académie, le 19. VI. 1935)

Nous nous posons le problème de construire d'après le schéma de Kirchhoff le courant à surfaces parallèles d'un fluide parfait incompressible autour d'un arc de courbe AC. Nous supposerons cet arc orienté de manière qu'une ligne de courant se divise en un point O du côté convexe en deux branches qui après avoir enveloppé l'arc, forment à partir des points A et C des sillages. Soit γ l'angle que fait la corde AC avec l'axe des x, parallèle à la vitesse du courant à l'infini, vitesse supposée égale à l'unité. Effectuons, suivant la méthode de M. Levi-Cività, la transformation conforme du domaine du courant sur l'intérieur d'un demicercle du plan $\zeta = \xi + i\eta$. Pour la construction du courant il faut trouver la fonction $\omega(\zeta) = \vartheta + i\tau$, où $\tau = \ln\nu$; ν étant la valeur absolue de la vitesse, et ϑ son angle avec l'axe des x. On considère d'après M. Levi-Cività une certaine fonction holomorphe $\Omega(\zeta)$[partie de la fonction $\omega(\zeta)$], dont la partie réelle $\Theta(\sigma)$ sur la circonférence satisfait à l'équation intégrodifférentielle de H. Villat (1):

$$\Theta'(\sigma) = \lambda K[q + \Theta(\sigma)]\, 2\sin^2\frac{\sigma_0 + \sigma}{2}\sin\sigma e^{-\frac{1}{\pi}\int_1^{\pi} \Theta'(\varepsilon)\ln\frac{\sin\left|\frac{\varepsilon-\sigma}{2}\right|}{\sin\frac{\varepsilon+\sigma}{2}}\,d\varepsilon}, \qquad (1)$$

où $\lambda = -2a^2$; $a = \dfrac{\sqrt{\varphi_A} + \sqrt{\varphi_C}}{2}$ (avec les notations habituelles); σ_0 est l'argument du point de la circonférence correspondant au point O; $q = \gamma - \alpha$; $q + \Theta(\sigma)$ l'angle de la tangente à la courbe [donnée avec l'axe des x, $-\alpha$ sa valeur au point O; $K[q + \Theta(\sigma)]$ la courbure de l'arc qui est une fonction donnée de l'angle $q + \Theta(\sigma)$.

Dans le cas où $K[q + \Theta(\sigma)]$ satisfait à la condition de Cauchy-Lipschitz on peut démontrer par la méthode des approximations successives l'existence et l'unicité de la solution bornée de l'équation (1) pour des valeurs suffisamment petites de $|\lambda|$. La méthode développée par le prof. A. Nekrassoff (2) pour le cas d'un arc de cercle se généralise sans peine à cet

effet. L'équation pour la partie réelle de $\Omega(\zeta)$, déduite de la relation de M. Dini, a été donnée également pour la première fois par A. Nekrassoff.

Le but de cette note est de faire voir que pour le cas où la fonction $K(q+\Theta)$ est analytique, il est possible de former la solution de l'équation (1) d'une manière plus simple et plus effective. Nous cherchons la solution sous forme d'une série entière en λ:

$$\Theta(\sigma) = \sum_{n=0}^{\infty} \Theta_n(\sigma)\lambda^n. \tag{2}$$

La vitesse du courant à l'infini étant dirigée suivant l'axe des x, on a les conditions:

$$\sigma_0 = \pi - \alpha; \quad \int_0^{\pi} \Theta(\sigma)\, d\sigma = 0. \tag{3}$$

On tire de (1) et de (3): $\Theta_0(\sigma) = 0$. Développant ensuite $K(q+\Theta)$ en série entière en λ, nous pouvons ecrire:

$$K(q+\Theta) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \Theta^n = \sum_{n=0}^{\infty} d_n \lambda^n, \tag{4}$$

avec

$$\begin{gathered} A_n = \frac{K^{(n)}(q)}{n!}; \; d_0 = A_0; \quad d_1 = A_1\Theta_1; \quad d_2 = A_1\Theta_2 + A_2\Theta_1^2; \\ d_n = \sum_{k=1}^{n} A_k \left(\sum_{\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n} \frac{k!}{\alpha_1!\,\alpha_2! \ldots \alpha_n!} \Theta_1^{\alpha_1} \Theta_2^{\alpha_2} \ldots \Theta_n^{\alpha_n} \right); \end{gathered} \tag{5}$$

où $\Theta = \Theta(\sigma)$; $\Theta_n = \Theta_n(\sigma)$ et α_i sont des entiers positifs (zéro compris) satisfaisant aux relations $\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_n = k$; $\alpha_1 + 2\alpha_2 + \ldots + n\alpha_n = n$. Développant de même le dernier facteur de la seconde partie de l'équation (1), on a:

$$e^{\sum_{n=0}^{\infty} a_n \lambda^n} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \lambda^n, \tag{6}$$

avec

$$a_0 = 0; \quad a_n = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \Theta_n(\varepsilon) \ln \frac{\sin\left|\frac{\varepsilon - \sigma}{2}\right|}{\sin\frac{\varepsilon + \sigma}{2}}\, d\varepsilon; \; b_0 = 1; \; b_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} i a_i b_{n-i}. \tag{7}$$

L'équation (1) nous donne, d'après les développements ci-dessus, les relations suivantes:

$$\Theta_0'(\sigma) = 0; \quad \Theta_n'(\sigma) = 2\sin^2\frac{\sigma_0 + \sigma}{2}\sin\sigma \cdot g_{n-1}; \quad g_n = \sum_{i=0}^{n} d_{n-i}\, b_i. \tag{8}$$

Ces relations de recurrence nous permettent de calculer les $\Theta_n(\sigma)$, les constantes d'intégration se déterminant par les conditions (3).

Pour démontrer la convergence de la série entière (2) nous avon établi les inégalités suivantes:

$$|a_n| < |\Theta_n'(\varepsilon_n)|\, p; \quad |\Theta_n'(\sigma)| < 2|g_{n-1}|; \quad |\Theta_n(\sigma)| < \pi|\Theta_n'(\varepsilon_n)|; \tag{9}$$

où ε_n est la valeur de ε qui correspond au maximum de $|\Theta_n'(\varepsilon)|$; $p = 2\ln 2$. Posons $\mu = 2a^2 = |\lambda|$ et désignons par $Q(q + \pi M)$ la série des valeurs absolues du développement de la fonction $K(q + \pi M)$ suivant les puissances de M; nous aurons alors à considérer l'équation majorante suivante

$$M = \mu 2Q(q + \pi M) \cdot e^{pM}. \tag{10}$$

Or, comme la dernière partie de (10) reste analytique en M dans le voisinage des valeurs $\mu = 0$ et $M = 0$, il existe, d'après le théorème connu sur les fonctions implicites, une solution analytique $M = f(\mu)$ de (10) pour des valeurs de μ suffisamment petites. Il est aisé de voir que $|\Theta_n'(\sigma)| < M_n$, où M_n sont les coefficients du développement de $f(\mu)$ suivant les puissances de μ.

Donc, l'éxistence d'une solution de l'équation (1) analytique et satisfaisant aux conditions (3) se trouve ainsi démontrée pour des valeurs de $|\lambda|$ suffisamment petites.

Pour trouver le rayon de convergence, nous évaluons à l'aide de la formule bien connue de Cauchy les coefficients de la série de Lagrange, construite pour la solution de l'équation (10); alors M sera une fonction analitique de μ pourvu qu'on ait:

$$\mu < \frac{r}{2Q(q + \pi r)\, e^{pr}}. \tag{11}$$

La valeur de r, qui rend la seconde partie de (11) maximum et reste plus petite que le rayon de convergence de la seconde partie de (10), sera déterminée par l'équation:

$$(1 - rp)\, Q(q + \pi r) - \pi r Q'(q + \pi r) = 0. \tag{12}$$

Un calcul élementaire donne pour le cas d'un arc de cercle la limite que nous avons déjà obtenue antérieurement (3). Pour un angle droit d'attaque

nous obtenons les limites: pour un arc de parabole $|\lambda| < 0.0445$ et pour un arc de cycloïde $|\lambda| < 0.0627$.

Institut Central
Aéro-Hydrodynamique.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 19. VI. 1935.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] H. Villat, Annales de l'École Normale, t. 28. [2] A. Nekrassoff, Bulletin de l'Inst. polytechnique d'Ivanovo-Vosnesensk, № 5, (1922). [3] C. R. Acad. Sci. URSS, IV 5—6 (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

PHYSIK

DIE ROTATIONSSTRUKTUR DES BANDENSYSTEMS $(b'\,x)$ DES STICKSTOFFMOLEKÜLS IM SCHUMANNGEBIETE

Von V. M. Čulanovskij

(Vorgelegt von D. S. Rozdestvenskij, Mitglied der Akademie, d. 29. VI. 1935).

Die Rotationsstruktur der Stickstoffbanden im Schumanngebiete wurde vom Verfasser in dieser Zeitschrift beschrieben (1). Es wurde bewiesen, dass das System $(b'\,x)$ dem Stickstoff gehört. Die vorläufige Analyse der Banden wurde angegeben. In demselben Jahre haben Watson und Koontz (2) dasselbe System analysiert und teilweise gelöst.

Eine ausführliche Analyse meiner Spektrogramme wird an anderer Stelle erscheinen. Der Zweck dieser vorläufigen Mitteilung besteht in einer kurzen Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

Die untersuchten Banden des Systems, die einen ϱ'' Bandenzug bei $\varrho'=0$ darstellen, bestehen nur aus zwei Zweigen P und R. Darum ist das obere Niveau nicht $'\Pi$, wie bis jetzt angenommen, sondern $'\Sigma$. Aus Kombinationsbeziehungen wurden B'_0 und B''_0 berechnet. Für B'_0 bekommt man dabei die Crösse 1.144_0, die nahe bei der Crösse, die Watson und Koontz aus einer teilweisen Analyse angeben, liegt. Die Extrapolation von B''_v in Abhängigkeit von ϱ'' zu $\varrho''=0$ beweist endgültig, dass das untere Niveau des Systems $(b'\,x)$ wirklich ein Normalniveau des Stickstoffmoleküls ist.

Es wurden vier Banden eines $(\varrho'=1,{}^{r}\varrho'')$ Bandenzuges gefunden, welche $\varrho''=18, 19, 20, 21$ entsprechen. Dabei erhält man $B'_1=1.141_9$. Aus der Grösse der Differenz υ für Nullinien beider Bandenzüge kann man schliessen, dass die Bandensysteme d und e, die von Watson und Koontz entdeckt worden sind, auch ϱ'' Bandenzüge desselben Systems $(b'\,x)$ vorstellen; und dass ϱ' dabei gleich 2 und 3 ist. Der Vergleich meiner Werte mit denen von Watson und Koontz erlaubt ω'_0 und $x'_0\,\omega'_0$ zu berechnen. Es ist $\omega'_0=745.42$ cm^{-1} und $x'_0\omega'_0=4.16$ cm^{-1}. Das Niveau b' unterscheidet sich bedeutend von allen anderen Niveaus des Stickstoff-

moleküls. Das zeigt sich besonders in der starken Abweichung der Grösse B_e/ω_e des b'-Niveaus von der mittleren Grösse anderer N_2-Niveaus, wo B_e/ω_e die normale Grösse $9.6 \cdot 10^{-4}$ aufweist.

Optisches Institut.
Leningrad.

Eingegangen
d. 29. VI. 1935

LITERATUR

[1] V. M. Čulanovskij, C. R. Acad. Sci. URSS, I, 473 (1934). [2] W. W. Watson and P. T. Koontz, Phys. Rev., **46**, 32 (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

PHYSIK

ZUR ABHANDLUNG «ÜBER DIE ELEKTROLYSE DES KUPFERS IM STEINSALZ»*

Von S. A. ARCYBYŠEV

(Vorgelegt von S. I. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 5. V. 1935)

In genannter Abhandlung wurde die Beweglichkeit der Kupferionen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Leider liess ich mir bei Drucklegung der Arbeit eine Reihe von Unterlassungen und Fehlern zu Schulden kommen. Vor allen Dingen sind in der Abbildung 3 (S. 27), die unsere Ergebnisse zusammenfast, die Temperaturangaben auf der Horizontalaxe weggelassen. Zudem ist auch die Tabelle auf S. 27 unrichtig. Versehentlich habe ich die Ordinaten der logarithmischen Geraden mit einem nicht logarithmischen Masstab berechnet.

Die Tabelle ist, wie folgt, zu korrigieren.

Temperatur	550°	650°	750°	780°
Beweglichkeit der Kupferionen	$0.13 \cdot 10^{-5}$	$0.62 \cdot 10^{-5}$	$2.26 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$

Statt der Abbildung bringe ich eine Formel, die die Ergebnisse der Versuche in durchaus genügender Weise wiedergibt. Die Beweglichkeit der Kupferionen

$$u = 2.425 \cdot e^{-\frac{11850}{T}}, \qquad (1)$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet.

---

* S. Arcybyšev und U. Parfianovič, C. R. Acad. Sci. URSS, IV, 1—2. 25 (1934).

Dieses Ergebnis ist vom Standpunkt der Erklärung der Prozesse der elektrischen Leitfähigkeit sehr interessant.

Bekanntlich wird die elektrische Leitfähigkeit der Kristalle durch eine Formel vom Typus

$$\sigma = \zeta A \cdot e^{-\frac{B}{T}}.$$

dargestellt.

Für das Steinsalz insbesondere ergeben die Versuche

$$\sigma = 0.8 \cdot e^{-\frac{10\,300}{T}} + 3.5 \cdot 10^6 e^{-\frac{23\,600}{T}}. \qquad (2)$$

Andererseits kann die elektrische Leitfähigkeit des Salzes auch durch eine zweite Formel ausgedrückt werden:

$$\sigma = u_1 \varepsilon \cdot Ne^{-\frac{E_1}{kT}} + u_2 \varepsilon Ne^{-\frac{E_2}{kT}}, \qquad (3)$$

wo N die Zahl der Natrium- oder Chlorionen in einem cm³ des Kristalls, ε die elementare Ladung, k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Die Grössen E_1 und E_2 bezeichnen die «Dissoziationsenergien» der entsprechenden Ionen des Kristallgitters.

Vergleicht man die Formeln (2) und (3) und setzt man die Beweglichkeiten, wie es gewöhnlich geschieht, unabhängig von der Temperatur, so kann man die «Dissoziationsenergien» der Ionen bestimmen. Z. B. für das Steinsalz erhalten wir

$$E_1 = 0.89\,eV; \quad E_2 = 2.02\,eV.$$

Aber schon A. Joffe hat die Vermutung ausgesprochen, dass die Beweglichkeit der Ionen von der Temperatur abhängen kann, und hat auch tatsächlich diese Abhängigkeit für Quarz nachgewiesen. Allem Anschein nach ist dieses die einzige Bestimmung der Beweglichkeit der Kristallionen, die zudem noch auf indirektem Wege, nämlich auf Grund der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit des schnell abgekühlten Quarzes, gewonnen wurde. Es war sehr interessant die Resultate von A. Joffe durch unmittelbare Messungen der Beweglichkeiten zu prüfen. Dieses haben wir auch in unserer Arbeit gemacht.

Die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten kann man jetzt als fest erwiesen betrachten und genaue Kenntnis dieser Grösse ist für die Bestimmung der Dissoziationsenergien unentbehrlich. Die Kupferionen dringen äusserst leicht in NaCl ein, was unserer Vermutung nach mit der Gleichheit der Ionenradien von Kupfer und Natrium (0.96 Å und 0.98 Å) zusammenhängen könnte. Doch scheint diese Vermutung nicht der Wirklichkeit zu entsprechen.

Es war uns schon bekannt, dass Kupfer sehr leicht in KCl eindringt, obgleich die Radien von Kupfer und Kalium sehr verschieden sind (0.96 Å und 1.33 Å). Wir erklären diesen Umstand dadurch, dass uns KCl-Kristalle von ungenügend reinem Material zur Verfügung standen. Sie enthielten insbesondere eine merkliche Menge von Natrium. Jetzt sind Versuche mit Gold, das einen dem Radius des K fast gleichen Ionenradius (1.37 Å) besitzt, angestellt worden. Tatsächlich dringt Gold sehr leicht in KCl ein, sowohl auf dem Wege der Elektrolyse als auch dem der Diffusion, und bildet schöne verschiedenfarbige Kolloide nach Massgabe der thermischen Behandlung. Diese Kolloide bilden sich beim Abkühlen der Kristalle ohne weitere Bearbeitung zum Unterschiede von den Kupferkolloiden. Bei Erhitzung über 500° zerfallen sie wieder und der Kristall erscheint farblos.

Ist übrigens im Kristall durch vorausgehende Behandlung eine U-Bande erzeugt (durch Färben mittels einer Kaliumkathode), so bilden sich die Goldkolloide sofort im Prozesse der Elektrolyse.

Das Vorhandensein von U-Zentren im KCl-Kristall verstärkt in hohem Masse die Widerstandsfähigkeit der Goldkolloide.

Wider alles Erwarten ergaben die Versuche mit der Elektrolyse des Goldes im NaCl ebenfalls positive Resultate. Somit wird der Zusammenhang zwischen dem Ionenradius und der Fähigkeit der Ionen in das Kristallgitter einzudringen zweifelhaft, obschon uns für eine endgültige Entscheidung dieser Frage noch kein genügendes Resultat zur Verfügung steht. Zuletzt muss noch erwähnt werden, dass die Korrektur auf die Diffusion hin nicht ganz richtig berechnet wurde, wenngleich auch die sich daraus ergebenden Fehler in den Grenzen der Unvollkommenheiten der Versuche liegen. Die Schnelligkeit der Diffusion wird sehr genau durch die Formel

$$s = C \cdot \sqrt{t}$$

ausgedrückt, wo s die von den Ionen im Kristall zurückgelegte Strecke bedeutet (Abstand von dem an den Kristall angelegten Kupfergitter bis zum oberen Rande des roten Käppchens, das sich bei dem nachfolgenden Färben bildet), t bezeichnet die Dauer des Versuches.

Für Kupfer, das bei 695° ins Steinsalz diffundiert, ist $C = 0.41 \frac{\text{mm}}{\text{min.}^{-2}}$. und weist daher eine exponentielle Abhängigkeit von der Zeit auf.

In nächster Zeit hoffen wir die endgültigen Ergebnisse über die Diffusion der Metallionen in Steinsalz und Sylvin zu veröffentlichen.

Physikalisches Institut,
Akademie der Wissenschaften der UdSSR,
Moskau.

Eingegangen
d. 5. V. 1935.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

PHYSIK

ÜBER EINE NEUE METHODE DER LÖSUNG VON VARIATIONSAUFGABEN DER QUANTENMECHANIK

Von A. ŽUCHOVICKIJ (SCHUCHOWITZKY)

(*Vorgelegt von A. Frumkin, Mitglied der Akademie, d. 1. VII. 1935*)

Die Ritzsche Methode, die gewöhnlich zur Berechnung der Energie von Atomsystemen verwendet wird, approximiert die Eigenfunktion schrittweise, wobei aber der Operator unverändert bleibt. Überlegungen physikalischen Charakters legen jedoch den Gedanken nahe, nach einer Möglichkeit von Approximierung des Operators zu suchen.

Andrerseits sind gewöhnlich nach der Ritzschen Methode keine guten Resultate zu erreichen, weil im Energieoperator Glieder vorkommen, die notwendige Integrationen erschweren. In der vorliegenden Notiz wird eine Methode zur Lösung von Variationsproblemen mitgeteilt, die uns erlaubt, den Operator schrittweise zu approximieren und auf solche Weise die angeführten Hindernisse systematisch zu überwinden.

Der Energieoperator sei

$$H = H_0 + h,$$

wo h alle Glieder enthälte, die bei Anwendung der Ritzschen Methode hinderlich sind; z. B. $\frac{1}{r_{12}}$.

Nehmen wir n Funktionen φ_i und setzen $u_n = \sum_1^n C_i \varphi_i$, wobei die Koeffizienten C_i so zu wählen sind, dass

$$\int (h - u_n)^2 \rho d\tau \qquad (1)$$

den minimalen Wert habe.

ρ ist hier ein Näherungswert für das Quadrat der gesuchten Eigenfunktion; wenn, z. B., h klein gegen H_0 ist, so ist ρ gleich dem Quadrat der Eigenfunktion des Operators, also ψ_0^2.

Führen wir einen neuen Operator $H_n = H_0 + u_n$ ein. Dann lässt sich nach der Ritzschen Methode für die Eigenfunktion (E_n^i) und den Eigenwert (ψ_n) des Operators H_n bei geeigneter Wahl von φ_i leicht eine gute Näherung

finden. Betrachten wir zunächst die E_n als Näherungswerte für die gesuchte Grösse E. Wenn die φ_i (für $n \to \infty$) ein vollständiges Funktionensystem bilden, dann ist $\lim E_n = E$.

Es ist nun dafür zu sorgen, dass eines von den φ_i konstant sei. Dann führt die Minimum-Forderung (1) unter anderem zur Beziehung

$$\int h\rho d\tau = \int u_n \bar{\rho} d\tau. \tag{2}$$

Wenn man also h durch u_n ersetzt, so hat das bei der Berechnung von $\int h\rho d\tau$ keinerlei Ungenauigkeit zur Folge.

Die Geschwindigkeit der Konvergenz von E_n nach E hängt allerdings von der Wahl von φ_i und ρ ab.

Die Abschätzung von E mit Hilfe der E_n hat gegenüber den verschiedenen Näherungen nach der Ritzschen Methode einen erheblichen Mangel. E_n kann nämlich sowohl grösser als auch kleiner sein als E.

Wie wir aber zeigen werden, lassen sich die E_n so abändern, dass man eine Folge von Zahlen erhält, die alle grösser sind als E. Hierbei treten keine weiteren rechnerischen Schwierigkeiten auf und die neue Zahlenfolge konvergiert ebenfalls nach E. Bilden wir hierzu eine Grösse

$$M_n = \int \psi_n H_0 \bar{\psi}_n d\tau + \int \psi_n^2 h d\tau$$

(sämtliche hier vorkommenden Funktionen sind normiert). Da ψ_n nicht gleich dem richtigen ψ ist, ist $M_n > E$. Wir können jedoch M_n wegen der Schwierigkeit der Auswertung von $\int \psi_n^2 h d\tau$ nicht berechnen.

Betrachten wir aber

$$M_n - E_n = \int \psi_n^2 (h - u_n)\, d\tau$$

und bilden aus n Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ n lineare Kombinationen $f_1, f_2, f_3, \ldots, f_n$, die mit dem Gewicht ρ orthogonal und normiert sind

$$\int f_i f_j \rho d\tau = \delta_{ij}.$$

Da eine lineare Transformation den Funktionsraum von $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ nicht verändert, so ist $u_n' = u_n$, wo $u_n' = \sum_1^n a_i f_i$ und a_i Fouriersche Koeffizienten sind;

$$a_i = \int f_i h \rho d\tau. \tag{3}$$

Wir entwickeln nun $\frac{\psi_n^2}{\rho}$ in Fouriersche Reihen nach f_i, wobei wir die f_i zu einem vollständigen Funktionssystem ergänzen. (Dieses ist immer möglich, die Beweisführung unterlassen wir aber an dieser Stelle).

Unter Anwendung der Gleichung von Parseval für Integrale über das Produkt zweier Funktionen erhalten wir:

$$M_n - E_n = \int \psi_n^2 (h - u_n)\, d\tau = \sum_{n+1}^{\infty} \alpha_i \beta_i,$$

wo $\beta_i = \int \psi_n^2 f_i d\tau$.

Benutzen wir die augenscheinliche Ungleichung $\frac{\alpha_i + \beta_i^2}{2} > \alpha_i \beta_i$,

dann erhalten wir $M_n - E_n < \frac{1}{2} \sum_{n+1}^{\infty} (\alpha_i^2 + \beta_i^2)$.

Auf Grund des Theorems von Parseval ergibt sich $M_n - E_n < \Delta_n$,

wo $\Delta_n = \frac{1}{2} \left\{ \int h^2 \rho d\tau + \int \frac{\psi_n^4}{\rho} d\tau - \sum_1^n (\alpha_i^2 + \beta_i^2) \right\}$.

Wir sehen, dass

$$\lim_{n \to \infty} \Delta_n = 0.$$

Betrachten wir nun $F_n = E_n + \Delta_n$* als Näherung für E.

Aus dem Gesagten folgt, dass $F_n > E$ und $\lim_{n \to \infty} F_n = E$.

Bei Durchführung dieser Methode ist es notwendig die Werte von $\int \rho \varphi_i h d\tau$ zu kennen. Wenn uns dieselben aber bekannt wären, dann könnten wir auch nach dem Ritzschen Verfahren rechnen, wobei wir

$$\psi_n^2 = \rho \sum_1^n C_i \varphi_i$$

setzen und alle C_i variieren. Hierbei müssten wir aber bei der Berechnung aller Integrale (z. B., von $\int \psi H_0 \psi d\tau$) die aus Gleichung (4) sich ergebende Funktion verwenden. Bei unserer Methode ist das aber nicht erforderlich.

Nun wollen wir die Fehler abschätzen, die bei verschiedenen Näherungen nach dieser Methode auftreten. Ersetzen wir im ersten Integral des Ausdrucks

$$E = \int \psi (H_0 + u_n) \psi d\tau + \int (h - u_n)\, \psi^2 d\tau$$

ψ durch ψ_n, dann ist es klar, dass $L_n = E_n + \int (h - u_n)\, \psi^2 d\tau$

kleiner ist als E**. Dann ist $M_n - L_n = \int (h - u_n)(\psi_n^2 - \psi^2)\, d\tau$.

---

* Bei unmittelbarer Verwertung der Schwarzschen Ungleichung erhält man folgende gröbere Schätzung $M_n - E_n < \sqrt{\int \frac{\psi_n^4}{\rho} d\tau \cdot \int (h - u_n)^2 \rho d\tau}$.

** Diese Grösse wurde in einer Arbeit des Autors schon einmal angewandt (1).

Unter Anwendung der Schwarzschen Ungleichung erhalten wir

$$|M_n - L_n| < \sqrt{\int \frac{(\psi_n^2 - \psi^2)^2}{\psi_n^2} d\tau \cdot \int (h - u_n)^2 \psi_n^2 d\tau}.$$

Wenn $\psi_n^2 = \psi^2 + \varepsilon\varphi$ ist, dann ist $I = \int \frac{(\psi_n^2 - \psi^2)^2}{\psi_n^2} d\tau = \varepsilon^2 \int \frac{\varphi^2}{\psi_n^2} d\tau$.

Von einer bestimmten Näherung an (praktisch schon bei den ersten) wird $I < 1$ und dann ist unsere Abschätzung richtig.

Deshalb ist $|M_n - L_n| < q$; $q = \sqrt{\int (h - u_n)^2 \psi_n^2 d\tau}$.

Der Fehler, den man bei der Ritzschen Methode begeht, ist kleiner als $|M_n - L_n|$, also auch kleiner als q, d. h. als der quadratische Fehler bei der Bestimmung des Operators, wenn man als Gewichtsfunktion das Quadrat der zugehörigen Eigenfunktion wählt

Bei unserer Methode ist $|E_n - E| < q + \Delta_n$
und

$$|F_n - E| < q + 2\Delta_n.$$

Bei Lösung einiger praktischen Aufgaben wird es vielleicht genügen, sich in der Annäherung auf E_n zu beschränken.

Man muss hierbei stets im Auge behalten, dass alle E_n den Näherungswerten der Ritzschen Methode nahe zu liegen kommen.

Tatsächlich unterscheidet sich h von u_n um eine kleine Grösse von der m-ten Ordnung und $\psi_2{}^n$ von ρ um eine solche von der 1-ten Ordnung; d. h. $h = u_n + \varepsilon^m W$ und $\psi_n^2 = \rho + \varepsilon P$. Dann ist $M_n - E_n = \int \psi_n^2 (h - u_n)\, d\tau =$
$= \varepsilon^{m+1} \int W \cdot P d\tau$.

Es ergibt sich also, dass $M_n - E_n$ eine kleine Grösse von höherer Ordnung ist als $h - u_n$.

Hieraus können wir zwei Schlüsse ziehen:

1) E_n kommt immer den Näherungswerten der Ritzschen Methode nahe;

2) bei unserer Schätzung ist der Fehler von E immer kleiner als der von h.

Mit der Anwendung der dargelegten Methode auf die Berechnung eines Atomsystems bin ich jetzt beschäftigt.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem Freund M. Olevskij für viele wertvolle Anregungen und Ratschläge zu danken.

Karpow'sches Institut
für physikalische Chemie.
Moskau.

Eingegangen
d. 1. VII. 1935.

LITERATUR

[1] Schuchowitzky, Acta Physicochimica, 2, 213 (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

CHEMISTRY

ON THE ALKALOIDS OF THE LEAVES OF JABORANDI. VI

SYNTHESIS OF RACEM-HOMOPILOPIC ACID

By N. A. PREOBRAŽENSKIJ, A. M. POLIAKOVA, and V. A. PREOBRAŽENSKIJ

(Communicated by A. E. Favorskij, Member of the Academy, 11. V. 1935)

The synthesis of racem-homopilopic acid was carried out by us after the same method as was used a year ago for the synthesis of racem-homoisopilopic acid, viz. from racem-pilopic acid via its chloranhydride, aldehyde, alcohol, halogen derivative, nitrile, and ether (1). All the above reactions were completed but the resulting acid was found to be identical with racem-homoisopilopic acid. Consequently, there must have occurred a spatial rearrangement at a certain stage in the work. All the intermediate products are liquids, and therefore their identification by constants from the corresponding derivatives of racem-homoisopilopic acid series is extremely difficult, as their distillation even in high vacuo may lead to isomerization. Therefore for the purpose of establishing the stage whereat the spatial rearrangement occurs, we had to study the action of the various factors used in the synthesis on the spatial system in question. We studied the behaviour of pilopic acid under the action of phosphorous tribromide, palladium catalyst, iodine, potassium cyanide, sulphuric acid, hydrochloric acid, and heating. It was found that prolonged heating or distillation *in vacuo* under the action of phosphorous tribromide, or prolonged boiling with an acid solution do not bring about a rearrangement of pilopic acid into isopilopic acid. As for the remaining factors, it was found that they do not cause isomerizations in reactions under mild temperature conditions. It is interesting to note, that when the stable α-isopilopic acid underwent these reactions, the same rearrangement occurred, and the resulting homopilopic acid was found to be racem-homoisopilopic.

Therefore, for the purpose of synthesizing racem-homopilopic acid after this method, we were obliged to exclude all isomerizing factors, namely, to prevent prolonged heating and distillation in *vacuo*, to replace phosphorous tribromide by thionyl chloride, which does not cause spatial rearrangements. As result of this work, racem-homopilopic acid was obtained. But, as it was impossible to purify all the intermediate

products, the acid obtained was not pure, and numerous recrystallizations were necessary before the pure product was obtained, which is a crystalline substance of m. p. 100—101° showing a great depression with racem-homoisopilopic acid.

Experimental Part.

The Action of Phosphorous Tribromide on Racem-Pilopic Acid. A solution of 1.97 g of phosphorous tribromide in 2 g of chloroform was gradually added to a solution of 1.72 g of racem-pilopic acid in chloroform with constant cooling. The reaction mixture was then heated for 8 hours at 70°. On cooling, the chloroform was distilled off, and the residual oil distilled *in vacuo*. Boiling point 125° at 0.9.

The anhydride obtained was treated with water. After the water had been distilled off *in vacuo*, the residual oil rapidly crystallized. The substance, dried on a porous dish, had m. p. 85—86°. A sample mixed with racem-isopilopic acid (m. p. 87.5—88°) showed m. p. 80—86,° that mixed with racem-pilopic acid (m. p. 90—91°) showed m. p. 60—71°. Consequently there had occurred a spatial rearrangement. Sample of the anhydride not distilled *in vacuo* also yielded racem-isopilopic acid.

Action of Iodine. Racem-pilopic acid was dissolved in acetone, and crystalline iodine was added to the solution. The mixture was heated for 10 hours at 80—90°. The acetone was then distilled off and a solution of sodium bicarbonate was added to the residue dissolved in water. The solution was then extracted with ether, acidulated with hydrochloric acid (till reaction to congo) and again extracted with ether (8 times). The ether extract was dried with sodium sulphate. The ether was distilled off, and the residue rapidly crystallized. After drying on a porous dish the crystals melted at 89—90.5°. A sample mixed with racem-pilopic acid showed no depression.

Action of Potassium Cyanide. 0.18 g of racem-pilopic acid were dissolved in 5 cm^3 of acetone. 0.4 g of potassium cyanide were added, and the mixture was heated for 10 hours at 60—70°. Then the acetone was distilled off, and the residue was dissolved in water. The aqueous solution was acidulated with hydrochloric acid and extracted with ether. The ether solution was dried and distilled off, yielding cristals of m. p. 89—90.5°. Sample mixed with racem-pilopic acid showed no depression.

Action of Sulphuric Acid. A cooled solution of 5.25 cm^3 of absolute alcohol and 3.95 cm^3 of sulphuric acid was added to 1 g of racem-pilopic ether dissolved in 1.5 cm^3 of absolute alcohol. The mixture was heated for 2 hours on a water bath at 90—95° and then poured into ice-cold water and extracted with ether. The ether solution was washed with sodium bicarbonate and with water and dried. The ether was distilled off, leaving an oil which was saponified into an acid by boiling for an hour with an excess of 15 p. c. hydrochloric acid. The water and hydro-

chloric acid were distilled off *in vacuo*. The residual oil rapidly crystallized. The melting point of the needles after drying on a porous dish was 86—87°. A sample mixed with racem-pilopic acid showed no depression, while that mixed with racem-isopilopic acid showed 60—61°.

Action of Hydrochloric Acid. A solution of racem-pilopic acid in 15 p. c. hydrochloric acid was heated to boiling point for 6 hours. The water and hydrochloric acid were then distilled off *in vacuo*. The residue was dissolved in water, and the solution neutralized with 10 p. c. solution of sodium bicarbonate and extracted with ether. The residual aqueous solution was again acidulated with hydrochloric acid and evaporated dry *in vacuo*. The dry residue was extracted with absolute ether, and the ether distilled off, leaving crystals of m. p. 81—85°; a sample mixed with racem-pilopic acid gave 85—89°.

Chloranhydride of Racem-Pilopic Acid. Prepared as usual by the action of thionyl chloride and distilled *in vacuo*. Boiling point 98° at 0.3. Yield almost theoretical. In other experiments the chloranhydride was not distilled but only purified with benzene.

Racem-Pilopic Aldehyde. A current of hydrogen was passed for 6 hours at room temperature through a solution of 4.42 g of the chloranhydride of pilopic acid in 22 cm^3 of absolute benzene in the presence of a palladium catalyst. The mixture was then filtered, the benzene distilled off *in vacuo*, and the product distilled. Boiling point 92° at 0.2. Yield 73 p. c. of the theoretical. The aldehyde was acidulated by exposure to the air, the melting point of the resulting acid was 88—89°. A sample mixed with racem-pilopic acid gave no depression. In subsequent experiments the aldehyde was not distilled *in vacuo*, for the purpose of reducing it to racem-pilopic alcohol.

Racem-Pilopic Alcohol. Pilopic aldehyde was reduced by amalgamated aluminium. The filtered ether solution was evaporated *in vacuo*, and the residual alcohol distilled. Boiling point 117.8° at 0.05. Yield 77 p. c. of the theoretical with regard to the quantity of chloranhydride used. In subsequent experiments the alcohol was not distilled, but was converted directly into pilopyl chloride.

Racem-Pilopyl Chloride. 24.4 g of thionyl chloride was quickly added to a solution of 2.79 g of alcohol in 1.48 g of dry pyridine with simultaneous cooling. The next day the mixture was heated (on a water bath) for 3 hours at 80—90°. The excess of thionyl chloride was distilled off *in vacuo*, and the residue poured into ice-cold water. The precipitated oil was extracted with ether. The ether solution was washed with a 5 p. c. solution of sodium bicarbonate and with water, and then dried with sodium sulphate. After distilling of the ether, the product was distilled *in vacuo*. Boiling point 92° at 0.8. Colourless liquid. Yield 97 p. c. of the theoretical. In repeating the experiment the chloride was not subjected to distillation.

0.1810 g of substance gave 0.1601 g AgCl
Calculated: Cl 21.81
Found: Cl 21.88

Racem-Pilopyl Iodide. 1.81 g of chloride were mixed with a solution of 1.67 g of sodium iodide in 12 cm³ of acetone. The next day the mixture was heated for 1 hour. On cooling, the sodium chloride precipitate was filtered off. The filtrate was evaporated *in vacuo* to $^1/_3$ of its volume and poured into water. The precipitated oil was extracted with ether, the ether solution discoloured by shaking up with mercury, then filtered and dried. The ether was distilled off, and the oil slightly coloured with iodine. Yield 70 p. c. of the theoretical.

Nitrile of Racem-Homopilopic Acid. 0.4992g of potassium cyanide were added to a solution of 1.95 g of pilopyl iodide in 3 cm³ of absolute alcohol. The reaction mixture was heated with shaking to 90° for 10 hours. The reaction mixture was then diluted with absolute ether to complete precipitation, filtered off from potassium iodide, the solvent distilled off *in vacuo*, and the residual oil distilled. Boiling point 125—130° at 0.1. Yields ranging from 30 to 60 p. c. In repeating the experiment the nitrile was not distilled.

Racem-Homopilopic Acid. 3 cm³ of concentrated hydrochloric acid were added to a cooled solution of 1 g of the nitrile in 3 cm³ of absolute ether. The reaction mixture was left to stand overnight and was heated for 18 hours at 60°. Then the hydrochloric acid was distilled off *in vacuo*, and the residue neutralized with sodium bicarbonate, extracted with ether, acidulated with hydrochloric acid, and repeatedly extracted with ether. The ether solution was dried, the ether distilled off, and the residual oil subjected to distillation *in vacuo*. Boiling point 160—165° at 0.05. On intense cooling, triturating with absolute ether, and adding racem-homoisopilopic acid, the syrop crystallized. The acid obtained after repeated recrystallizations from benzene, absolute ether with the addition of petroleum ether, and chloroform with petroleum ether (hexane), was a white crystalline powder whose melting point ranged from 100 to 101°. A sample mixed with racem-homoisopilopic acid gave 55—80°.

0.1862 g of substance gave 0.3796 g CO_2, 0.1169 g H_2O
$C_8H_{12}O_4$ (172.1) — Calculated: C 55.78, H 7.03
— Found: C 55.60, H 7.03

Laboratory for the Investigation and Synthesis
of Vegetable and Animal Substances,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
11. V. 1935.

REFERENCES

[1] B., 67, 710—714 (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

CHEMISTRY

AMINATION WITH SODIUM AND POTASSIUM AMIDES

ON α- AND α′-AMINO-ANABASINES

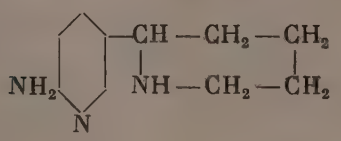
IV. NITRATION OF α′-AMINO-ANABASINE

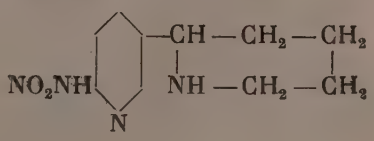
By M. M. KATZNELSON and M. I. KABAČNIK (KABATSCHNIK)

(*Communicated by A. E. Favorskij, Member of the Academy, 15. V. 1935*)

In our preceding papers (1) we have given a description of a method of preparing α′-amino-anabasine (1) by the action of sodium amide upon anabasine in dimethyl aniline solution at 140° with a 40% yield. Since very little attention has as yet been paid to the chemistry of amino-anabasine derivatives, we decided to take advantage of the large supplies of this substance at our disposal and to produce a series of its derivatives.

We first of all studied the nitration products of α′-amino-anabasine. The nitration of α-amino-pyridine, where of α-amino-anabasine is a derivative, was studied by A. E. Tschitschibabin and his collaborators (2). He established that during nitrating α′-amino-pyridine at low temperatures there forms α-pyridil-nitramine, a very stable compound which isomerizes on heating with concentrated sulphuric acid into a mixture of isomeric amino-nitro-pyridines, α-amino-β′-nitro--pyridine being formed in a greater amount than αβ-isomer. The nitration reaction of α′-amino-anabasine proceeds in an entirely analogous manner. An equimolecular quantity of nitric acid acting upon a solution of α′-amino-anabasine in strong sulphuric acid at 0° produces a stable nitramine (II), which was isoleted by us in the form of a sulphate (colourless needles, m. p. 233° with decomposition).

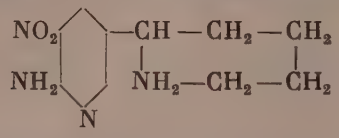
I 

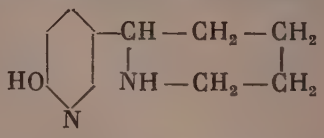
II 

The piperidine ring remains unchanged.

α′-nitramino-anabasine possesses the characteristic properties of nitramino-pyridines of α-series. Thus, being simultaneously a base and a weak acid, it isomerizes into amino-nitro-anabasine (golden-yellow flakes, m. p. 179—180°) on heating with strong sulphuric acid with

a loss of its acid properties. The only structure which can possibly be assigned to the latter is that of α′-amino-β′-nitro-anabasine (III).

III 

IV 

The same amino-nitro-anabasine is formed by direct nitration of anabasine at high temperature. It should be noted however, that both isomerization of nitramine and direct nitration of α′-amino-anabasine give only small yields of a nitro-compound. This fact may be paralleled with the well-known difficult nitration of α-amino-pyridines in ortho-position with regard to amino-group.

Simultaneously with a nitro-compound, the nitration of α-amino--anabasine also produces $C_{10}H_9N_3O_6$ — colourless needles of weak basis properties (m. p. 70°). The structure of the substance is not clear as yet.

A peculiar property of pyridyl nitramines is their reaction with acetic anhydride discovered by A. E. Tschitschibabin and A. W. Kirssanow (3). In this reaction there occurs a splitting off of the molecule of nitrous oxide with the formation of the corresponding oxypyridine. The behaviour of α′-nitramino-anabasine is identical. On heating the sulphate of α′-nitramino-anabasine with acetic anhydride a mole of nitrous oxide is eliminated, and after acetylene groups are split off by boiling with sodium hydroxide or caustic soda, α′-oxy-anabasine is formed, which has been isolated by us in the form of picrate, m. p. 240° (with decomposition). Picrate prepared from α′-oxy-anabasine obtained by diazotizing α′-amino-anabasine in a solution of sulphuric acid, has the same melting point (241°) in simple and mixed samples. Unfortunately, we have not been able to isolate α′-oxy-anabasine itself, but its sodium salt easily precipitates as fine needles on pouring the neutralized product of the diazotization of α′-amino-anabasine into a concentrated aqueous solution of sodium hydroxide.

EXPERIMENTAL PART

α′—Nitramino-Anabasine Sulphate

17.7 g of α′-amino-anabasine, m. p. 109°, were dissolved in 80 cm³ of strong sulphuric acid. The solution was cooled from the outside by ice-cold water. 7 cm³ of nitric acid (d=1.4) were added dropwise to the cooled solution, the solution was then left to stand for $^1/_2$ hour at 0°, and after that poured on to ice in a thin stream. The sulphuric acid was precipitated by an excess of barium carbonate. The precipitate of barium sulphate and carbonate was drained and washed with hot water. The filtrate and the water containing nitramine barium salt were evaporated *in vacuo* to a small volume, and the concentrate titrated with sulphuric acid till a weak acid reaction to congo. The precipitate of $BaSO_4$ was filtered, the filtrate then accurately neutralized and evaporated on a water bath to 40 cm³. On being left to stand, the concentrate crystallized. The crystals were recrystallized from alcohol. Yield 8.35 g of colourless needles. By evaporating the aqueous and alcohol mother liquors, 3.8 g more of this substance were produced, bringing the total yield to 12.15 g (45 p. c. of the theoretical). On being recrystallized from 80 p. c. alcohol, it melted at 233° (with decomposition).

$(C_{10}H_{14}N_4O_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$; calculated: H_2O — 3.21 p. c.; SO_4 — 17.14 p. c.; found: H_2O — 2.78 p. c.; SO_4 — 17.08 p. c.

$(C_{10}H_{14}N_4O_2)_2 \cdot H_2SO_4$; calculated: N — 20.66 p. c.; found: I — 20.50 p. c. II — 20.68 p. c.

The salt is difficulty soluble in alcohol and easily in water and in aqueous acids and alkalies; insoluble in organic solvents. On being kept in an exsiccator over sulphuric acid it slowly loses its crystallization water.

β′-Nitro-α′-Amino-Anabasine

1. Isomerization of α′-Nitramino-Anabasine. 1.12 g of α′-nitramino-anabasine sulphate were dissolved in 5 cm³ of strong sulphuric acid, and the solution immerged in a water bath heated to 70°. During 40 min. the temperature of the water bath was gradually raised to 80°. At first, there occurred an evolution of gas bubbles, which soon ceased. On cooling, the reaction product was poured on to ice, the aqueous solution filtered, and the filtrate alkalized with caustic soda. The yellow precipitate obtained was drained and washed with alcohol. The substance was recrystallized from alcohol. Yield 0.12 g of golden-yellow flakes, m. p. 178.5 — 179°.

2. Nitration of α′-Amino-Anabasine. 10 g of α′-amino-anabasine were dissolved in 90 g of strong sulphuric acid, the solution cooled, and 4 cm³ of nitric acid ($d = 1.4$) added with external water cooling. After the mixture had been allowed to stand for $^1/_2$ hour, the flask was immerged into a water bath heated to 70°. Then the temperature of the bath was during two hours gradually raised to 90°. A moderate evolution of gas bubbles was to be observed. After two hours the liquid was cooled and poured on to ice. The resulting precipitate was drained, and the filtrate was alkalized with caustic soda. An abundant yellow precipitate of nitro-compounds separated. It was rapidly filtered off from the still warm supersaturated solution of Glauber's salt and crystallized immediately after that. After recrystallizing the nitro-compounds from absolute alcohol, 1.0 g of the same yellow flakes (m. p. 179 — 180°) were obtained (0.25 g more were isolated from the mother liquor). A mixed sample with the isomerization product of α′-nitramino-anabasine is readily soluble in water, difficultly in alcohol, and is insoluble in benzene and ether.

Attempts of nitrating α′-amino-anabasine at 45—50° did not result in the formation of a nitro-compound.

$C_{10}H_{14}N_4O_2$; calculated: C — 54.05 p. c., H — 6.31 p. c., N — 25.22 p. c.; found: (I) C — 53.90 p. c., H — 6.43 p. c.; (II) N — 25.38 p. c.; (III) H — 6.33 p. c.

The precipitate formed on pouring the nitration mixture on to ice was recrystallized from aqueous alcohol and then from benzine. Yield 0.75 g of large colourless needles, m. p. 70°. The substance is insoluble in water, petroleum ether, and benzene. On being crystallized from benzine it forms needles of up to 2 cm. It is insoluble in alkalies and diluted acids, soluble in strong acids.

Found: C — 45.53 p. c., 45.33 p. c., H — 3.31 p. c., 3.48 p. c., N — 15.51 p. c., 15.60 p. c.

$C_{10}H_9N_3O_6$; calculated: C — 45.00 p. c., H — 3.37 p. c., N — 15.70 p. c.

$C_7H_6N_2O_4$; calculated: C — 46.02 p. c., H — 3.30 p. c., N — 15.40 p. c.

The question of the formula of this substance is as yet open.

α′-Oxy-Anabasine

Two samples of 4.4 g each of α′-amino-anabasine were diazotized under absolutely identical conditions: they were dissolved in a mixture of 10 cm³ of sulphuric acid and 10 cm³ of water. The mixture was cooled to 0°, and 4 g of dry finely ground sodium nitrite were then added. When all the nitrite had been added, the mixture was allowed to stand for 15 min. at 0° and was then heated for 1 hour on a water bath and for 15 min. on a net until nitrogen oxides ceased to evolve (the splitting off of nitroso-group from the nitrogen of piperidine ring). The solution was then cooled and poured into cold water. The sulphuric acid was precipitated by an excess of barium carbonate, the solution freed from precipitates of $BaSO_4$ and $BaCO_3$ by filtration and evaporated dry. The dry residue of one sample was dissolved in alcohol, the solution filtered, and the filtrate precipitated, on heating, by an excess of supersaturated solution of picric acid. The solution was allowed to stand, and the picrate crystals formed were drained and recrystallized from alcohol and then from water. Yield 3.5 g of long thin needles, m. p. 241° (with decomposition). The picrate dried at 110° was analysed.

$C_{10}H_{14}N_2O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$; calculated: N — 17.61 p. c.; found — 17.51 p. c.; 17.52 p. c.

The dry residue from the second sample of α-amino-anabasine diazotized was dissolved in a small quantity of water and poured into a 40 p. c. NaOH solution. A yellowish precipitate of α′-oxy-anabasine sodium salt formed. It was drained, freed from alkali solution by squeezing and treated with boiling alcohol. The alcohol solution was mixed after filtration with an equal volume of benzene, and the mixture evaporated to 30 cm³. On being left to stand, needles of sodium anabasonate were formed. They were filtered off and washed with a hot mixture of 90 p. c. benzene and 10 p. c. alcohol.

The salt thus purified appeared as slightly yellowish needles easily soluble in water and alcohol, insoluble in benzene, but noticeably soluble in alcohol-benzene mixtures.

$C_{10}H_{13}N_2ONa$; calculated: Na — 11.50 p. c.; found: Na — 11.97 p. c.

Attempts of isolating α′-oxy-anabasine from the sodium salt or from the picrate have as yet yielded no satisfactory results.

Action of Acetic Anhydride on α′-Nitramino-Anabasine Sulphate

0.9 g of α′-nitramino-anabasine sulphate were treated in a flask with 2 cm³ of acetic anhydride, and the mixture heated on a net over a small flame. The reaction which set in became very soon turbulent, gas being evolved. 74.0 cm³ of the gas evolved (at 15°, 750 mm) were collected in a gas burette, which correspond to 94.5 p. c. of the theoretical yield. On completion of the turbulent reaction, the flask was heated for 10 min. more, until the precipitate had been completely dissolved. Then the contents of the flask was poured into 25 cm³ of water. The solution was boiled for ½ hour on a net and then evaporated on a water bath. For the purpose of splitting off the acetylene groups, the dry residue was boiled for 20 min. with a 5 p. c. aqueous solution of caustic soda. The solution was filtered and saturated with CO_2, then again evaporated till dry on a water bath, and the residue dried in a desiccating chamber at 110°. The dry residue was dissolved in alcohol, and the solution, freed by filtration from the undissolved mineral salts, was precipitated, on heating, by an excess of an alcohol solution of pricric acid. On cooling, the solution became cloudy and, on being left to stand, crystallized into picrate crystals, of which there were 1.65 g. After repeated recrystallization from water and from alcohol the picrate crystals melted at 240° (with decomposition) in simple and mixed tests with the picrate of α′-oxy-anabasine obtained by diazotizing α′-amino-anabasine.

Investigations of the reaction products of the nitration of amino-anabasines are being continued.

Laboratory for the Investigation and
Synthesis of Animal and Vegetable Products,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
15. V. 1935

REFERENCES

[1] M. M. Katznelson and M. I. Kabatschnik, C. R. Acad. Sci. URSS, 1, **7**, 406 (1934). M. I. Kabatschnik and M. M. Katznelson, C. R. Acad. Sci. URSS, IV, 1-2 44 (1934). [2] А. Е. Чичибабин. Исследования из области пиридиновых оснований, pp. 23, 35, 66, Москва (1918); Журнал русского физико-химического общества, **46**, 1236 (1914); **47**, 1286 (1915). [3] A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirsanow, B., **60**, 2433 (1927).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

GEOCHEMISTRY

THE PERIODIC SYSTEM OF ENERGY COEFFICIENTS

By A. E. FERSMAN, Member of the Academy

1. In my preceding papers I have set forth the methods of determining the mean experimental values, which I have termed eks, their close relation as regards cations with I (total ionization potential) and with the expression $K\frac{w^2}{2R}$. I have defined an ek as the amount of energy which an ion of definite valency existing in infinity contributes on passing into a system of a heteropolar crystal lattice. I have simultaneously introduced the very convenient notion of VEK, which is equal to EK, divided by valency, i. e. which corresponds to the energy of unit valency of an ion. I has much as these values are connected with w and R, they must inevitably be characterized in the Mendeléeff table by definite periodic changes.

2. We shall first subject Table 1, where the values of EK are given, to a purely geometrical analysis (*v. p.* 174).

There is to be observed along the horizontal direction a double change in the short periods. The increase of eks with w for ions of the noble gases type gives us a steep upward curve. Eks of intermediate ions give an irregular curve. In the right half of the full periods we have a rise analogous to that of ions of the rare gases type. Group 15 occupies quite an exceptional position on the boundary of cations and anions. The anions, similarly to the ions of the noble gases type, give a curve fully analogous to that of the cations and of approximately the same steepness.

On comparing ions of equal valency in the vertical direction, we see that the eks vary inversely as the radii of the ions, and therefore VEK and EK decrease downward. The exceptions are evidently due to the inaccuracy of my values or to the effect of lanthanide contraction.

The diagonal direction (from top left downwards to the right) has no great significance but shows a rise in the curve downwards, as was to be expected, although less pronounced than that of the curves along the horizontal direction.

The application of A. Berkenheim's analysis (2) to eks is of special interest, for inasmuch as he discovered the law of additivity to be applicable, in the case of ions of similar structure, both to neighbours in

Table 1.

Ion Eks in Mendeléeff Table

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
—	**H** 1.2?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	**H** 0.27	**He**
He	* **Li** 0.55	* **Be** 2.65	* **B** 6.00	* **C** 12.92	**N** 19.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	* **O** 1.55	* **F** 0.35	**Ne**
Ne	* **Na** 0.45	* **Mg** 2.15	* **Al** 5.30	* **Si** 9.00	* **P** 14.0(?)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	* **S** 1.10	* **Cl** 0.25	**Ar**
Ar	* **K** 0.32	* **Ca** 1.75	**Sc** 4.65	* **Ti** * 5.17 9.14 III IV	**V** 5.32 16.5 III V	* **Cr** 4.75 III	* **Mn** * 1.95 9.10 II IV	* **Fe** 2.15 5.15 II III	* **Co** 2.15 II	* **Ni** 2.18 II	* **Cu** * 0.70 2.10 I II	* **Zn** 2.20	**Ga** 5.41	**Ge** 10.53	**As** —	* **Se** 1.04	* **Br** 0.20	**Kr**
Kr	* **Rb** 0.30	* **Sr** 1.50	**Y** 3.95	**Zr** 7.85	**Nb** 13.60	* **Mo** 8.50 IV	**Ma** —	**Ru** 9.10 IV	**Rh** 5.17 III	**Pd** —	* **Ag** 0.60	* **Cd** 2.00	**In** 4.35	* **Sn** 7.90	**Sb** —	* **Te** 0.95	* **J** 0.18	**Xe**
Xe	* **Cs** 0.28	* **Ba** 1.35	**TR** 3.58— —4.12	**Hf** 7.81	**Ta** 13.60	**W** 19.35 VI	**Re** 8.90 IV	**Os** 8.90 IV	**Ir** 8.93 IV	**Pt** —	* **Au** 0.65	* **Hg** 2.10	**Tl** 0.40 3.45 I III	* **Pb** * 1.75 7.95 II IV	**Bi** —	**Po** —	№ 85 —	**Rd**
Rd	№ 87 —	**Ra** —	**Ac** —	**Th** 6.90 IV	**Pa** —	**U** 7.00 IV	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

* Experimental data.

the horizontal and vertical direction, the same phenomenon was to be expected in our values, which are directly related with U, the enregy of the lattice. Such an additivity is really to be observed in the first approximation, but on making the values more accurate it does not hold. Nevertheless, within certain limits, it helped to correct a number of ek values (e. g. Al). As I have lately succeeded in proving, the deviations in ek values from the mean values are due chiefly to polarization and may be determined. I shall treat of that in a special paper.

3. The study of EK of definite valency but of different elements is undoubtedly of special interest. If we compare the values of VEK of equal valency, the following conclusions are to be drawn:

Val. w=1.	Cations of noble gases type	0.28—0.55	
	» of Pd type	0.40—0.70	
	Anions of noble gases type	0.18—0.35	H^{-1}—0.27 stands apart
w=2.	Cations » » » »	0.67—1.32	
	» of intermediate type	0.95—1.08	
	» of Pd type	0.87—1.10	
	Anions of noble gases type	0.47—0.78	
w=3.	Cations » » » »	1.19—2.00	
	» of intermediate type	1.71—1.74	
	» of Pd type	1.15—1.80	
	Anions of noble gases type	not investigated	
w=4.	Cations » » » »	1.70—3.23	
	» of intermediate type	2.22—2.28	
	» of Pd type	1.98—2.63	
w=5.	» of noble gases type	? (2.8—3.29)	w=6 W—3.23
	» of intermediate type	—	w=7 Re—4.01
	» of Pd type	not investigated	

An examination of these mean values enables us to make the following conclusions: 1) the amount of energy contributed by unit valency VEK increases, in general, with the increase in w, without overlapping VEK of the next valency, which leads to the conception that the increase in VEK at a given w can proceed only up to a definite limit, beyond which w must change; 2) all the values of VEK of intermediate ions of a given valency ara almost equal; 3) the values of VEK of ions of noble gases type are somewhat smaller than the corresponding values of VEK of ions of Pd type; 4) the anions of noble gases type are smaller than the corresponding cations; 5) the analysis of group 15 is impossible as yet, although it is of quite an exceptional theoretical interest.

The correlations of the values of VEK in the horizontal rows, as shown in Table 2, are most interesting (*v. p.* 176).

An analysis of the table leads me to think that the value of VEK for C^{+4} is too great and that for Tl^{+3} is too small. The last follows from the general rule and compels one to expect VEK Tl^{+3} to be about 1.4, which would lead to the coefficients placed within brackets.

4. Symbathity of the curves along the periods. If we inscribe the mean values of eks in the diagram of the full periods, we shall obtain definite periodic changes, which can be shown in a general

Table 2

	Cations				Anions	
	I	II	III	IV	I	II
Periods: He	2.4	1.5	1.6(?)	Ions of noble gases type	2.2	
Ne	2.45	1.6	1.3		2.2	
Ar	2.6	1.7	1.4		2.5	
Kr	2.5	1.75	1.5		2.6	
Xe	2.4(?)	1.8—2.0	1.6—1.4			
Rd	—	—	—			
Mean values of ions of intermediate type		1.6	1.3	Ions of intermediate type		
Of Pd type period:				Ions of Pd type		
Ar	1.6	1.6	1.5			
Kr	1.65	1.45	1.4			
Xe	1.75	1.1(?) (1.4)	1.7 (1.5)			

curve. As was to be expected, this curve is symbathic with the curves of a number of atomic properties and will form the basis of their analysis.

It is quite clear that the *VEK* curve will be symbathic (and in a certain portion even identical) with the curve of Cartledge's potentials (ionic), for which he has given the expression $\frac{w}{R}$ $\left(\text{or } \sqrt{\frac{w}{R}}\right)$.

As regards other properties, the following may be established for *EK* and *VEK*. Symbathic curves: mechanical strength (hardness), coefficient of atomic cohesion, crystal energy (U), melting and boiling points, specific gravity (with regard to atomic volume). Very close (only for ions of noble gases type): total ionization potential (I), Lindemann's cohesion function, Cartledge's ionic potential. Antibathic curves: atomic volume (*AV*), atomic and ionic radius (R_A and R_i), normal potential (*NP*).

This list, which is far from complete, points to a number of interesting ways of establishing the relations between the basic parameters characterizing the chemical elements: w, R, and the element's symbol (N) according to Bohr's model. We see that, by introducing eks, a certain relation is established between these three magnitudes. The analysis of group 15 will be of the greatest importance and interest, for here the cations and anions overlap, and here may be found the solution of that characteristic overlapping of + and — wich determines the peculiar second maximum of the right part of the full periods.

Received
5. VII. 1935.

REFERENCES

[1]. A. E. Fersman, C. R. Acad. Sci. URSS, II, (1935). [2]. A. Berkenheim, ZS. f. Phys. Chemie, **135**, 131—135 (1928); **141**, 35—40 (1929).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

BIOCHEMISTRY

A CHEMICAL METHOD FOR DETERMINING VITAMIN «C»

By V. A. DEVIATNIN and V. M. DOROŠENKO

(Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 15. VI. 1935)

In 1932 Tillmans (1) described a method for determining vitamin C in fruits and vegetables by titrating the extract under investigation with 2, 6-dichlorophenolindophenol, which had been earlier proposed by Clark as an oxidation indicator. The works of Mottern, Walker, Nelson (2), and others, have shown that in certain cases the results obtained in determining vitamin C after Tillmans' method correspond to those obtained by the usual biological method.

Tillmans' method consists in the following: the material to be investigated is boiled with a 5.0 p. c. solution of H_2SO_4 in a current of nitrogen, and the obtained extract after neutralization (pH about 6.0) is titrated with 0.001*n* solution of 2, 6-dichlorophenolindophenol prepared on the Sörensen phosphate buffer solution (pH 7.0).

The works of Harris (3), Bezssonoff (4), Scheinker (5), Deviatnin (6), and others, have established, however, that tanning substances, fructose, glutathione, certain phenols, and ferric salts, similarly to ascorbic acid, reduce 2, 6-dichlorophenolindophenol in this method. It was thus proved that the method proposed by Tillmans cannot be considered as specific for vitamin C. This accounts for the divergences which have been repeatedly noted between Tillmans' method and the biological one.

In order to make Tillmans'method more accurate, Harris and his collaborators (7) proposed to use trichloracetic acid for extraction and to carry out the subsequent titration of the extract with an indicator in an acid solution; Emmerie and Eckelen (8) proposed a preliminary treatment of the extract with mercuric acetate. These elaborations, however, did not remove all the inaccuracies of the method in question. Our investigations have shown it to be possible to further increase the specificity of this method.

The scheme of the method proposed is as follows: the material under investigation is boiled with 5 p. c. CH_3COOH in a current of CO_2, the extract is neutralized with $CaCO_3$ to pH 5.0 and precipitated with neut-

ral lead acetate. Before titration, the extract is acidulated with concentrated CH_3COOH to pH 3.0 or less and then titrated with the red indicator.

This method is based on the following considerations; we have established that, on boiling the materials to be tested with H_2SO_4, sugars, saponines, and glucosides are hydrolysed, and the hydrolytic products—fructose, hydroquinone, and others,—reduce the indicator. Moreover, investigations carried out with crystalline ascorbic acid* have convinced us that the reaction between ascorbic acid and the acid used for digestion is not one of substitution. The acid is essential to paralyze the activity of oxidizing enzymes, while the stabilizing action of sulphuric acid is very insignificant, as can be seen from Table 1.

Table 1

Stabilizing Action of Certain Acids with Regard to Ascorbic Acid

Ascorbic acid (1 mg)	In 5 p. c. CH_3COOH	In 5 p. c. H_2SO_4	In 5 p. c. CCl_3COOH
	In cm^3 0.001*n* solution of dichlorophenol-indophenol		
Aeration (at 0°)			
Initial solution	10.9	10.9	10.9
48 hours later	8.6	2.1	1.6
Percentage of inactivation	21	81	85
Boiling (at 100° for 10 min.)			
Initial solution	10.9	10.9	10.9
After boiling	9.5	6.0	6.7
Percentage of inactivation	13	45	49

It is necessary to neutralize the extract with calcium carbonate to pH 5.0 to secure optimum pH for subsequent precipitation with lead.

The purpose of precipitating the extract with neutral acetate of lead is to remove tanning substance, certain pigments, proteins, etc. The extract after precipitation becomes transparent and only sometimes slightly tinted. Precipitation with neutral acetate of lead at pH 5.0 does not affect the ascorbic acid, as has also been established by Schlemmer [9], Bezssonoff [10], and others. During the titration of the extract with 2, 6-dichlorophenol-indophenol in acid medium (pH below 3.0), glutathione, iron, cysteine, and other substances, do not exert their reducing powers, as has also been observed by Birch, Harris, and Ray [11], by Emmerie and Eckelen [8], and others.

We checked the method we have elaborated on a series of substances capable of reducing, either actually or theoretically, 2, 6-dichlorophenol-indophenol. The results obtained were compared with the original Tillmans' method.

* We received the ascorbic acid from Prof. A. A. Szent-Györgyi, to whom we express our sincere gratitude.

Table 2.

Reducing Powers of Certain Substances

Substance	1 g of substance reduces cm³ of dye		Substance	1 g of substance reduces cm³ of dye	
	After Tillmans	After our method		After Tillmans	After our method
Ascorbic acid . .	9000—12000	9000—12000	Resorcin	—	—
Saccharose before inversion . . .	—	—	Phloroglucine . .	—	—
Inverted saccharose	5.0	—	Benzoic aldehyde	—	—
Fructose	10.0	—	Tannin	170—200	—
Naphthaline . . .	—	—	Yeast (the source of glutathione and other reducing substances)	11—12	—
Thymol	—	—			
Gum arabic . . .	—	—	Mixture of reducing substances *	30.0	—
Canada balsam . .	—	—			
Colophony	—	—	Iron	300.0	—
Camphar	—	—	Hydroquinone . .	50.0	25.0
Formic acid . . .	—	—	Pyrogallol	300.0	270
Phenol	—	—			

As we see from this table, only hydroquinone and pyrogallol show titration values.

In the following test 0.001 g of ascorbic acid was added to the extract containing a mixture of reducing substances and free of vitamin C. After treating the extract as described above, we titrated the whole amount of ascorbic acid introduced.

Table 3.

Titration of Ascorbic Acid in a Mixture

	In cm³ 0.001*n* dichlorophenolindophenol
A. Extract of reducing substances + 1 mg of ascorbic acid .	12.72
B. Solution containing 1 mg of ascorbic acid**	9.22
C. Extract of reducing substances	3.50

The method proposed by us removes the reducing activity of the majority of foreign substances in the extract and thus makes it possible to carry out a quantitative determination of ascorbic acid content (vitamin C) in the substance under investigation without the aid of complicated operation and special reagents, which it is often very difficult to obtain.

With the aid of this method we have determined vitamin C in various vegetable and animal stuffs. The results of this work show good correlation between the chemical method and the biological one.

* The mixture was made up so as to correspond to the mean chemical composition of the fruits investigated (organic acids, proteins, sugars, tannides, organic and mineral salts, etc.).

** A—C=9.22, which corresponds to 1 mg of ascorbic acid

The technique employed was as follows:

1) An average sample of the stuff under investigation is quickly cut up with a chromium plated knife. Not less than 10 g of it are put in an Ehrlenmeyer 200 cm^3 flask and 60 cm^3 of 5 p. c. acetic acid are added. This is then boiled with frequent shaking in a current of CO_2 for exactly 10 min. from the appearence of first bubbles.

2) Without cutting off the current of CO_2, the flask with its contents is quickly cooled in a basin of cold water. The amount of liquid in the flask is brought to its intial volume. The contents of the flask is strained through a double layer of gauze into a glass, the residue being pressed in order to extract the juice from the sample.

3) 10 cm^3 of the extract are poured into a glass and 0.4 g of dry $CaCO_3$ are added, the whole is then vigorously shaken, and 5 cm^3 of 5 p. c. neutral acetate of lead are added. The contents of the glass is again vigorously agitated and filtered through a compact filter.

4) 10 cm^3 of the extract obtained are poured into a titrating glass, and after the addition of 5 cm^3 of 80 p. c. acetic acid, are titrated with 2, 6-dichlorophenolindophenol till a slight pink tint, a current of CO_2 being simultaneously passed through.

5) Reducing power is referred to 10 g of the initial product.

Biochemical Laboratory of the Institute
for the Studyof Legumes.

Received
15. VI. 1935.

REFERENCES

[1] Tillmans, Hirsch u. Yackisch, ZS. für Untersuchung der Lebensmittel, **63,** 241 (1932); **54,** 33 (1927); **56,** 272 (1928). [2] Mottern, Nelson, and Walker, Journ. Ass. of Agric. Chem., 15 (1932). —Bennet and Tarbert, Biochem Journ., XXVII, 1 (1933). [3] Birch, Leslie and Harris, Biochem. Journ. XXVII, 2 (1933) [4] Bezssonoff et Delire, C. R. 26 (1933). [5] Э. П. Шейнкер и Коростина. О химическом методе определения витамина С., Изд. ОНТИ, Госхимтехиздат (1934). [6] В. А. Девятнин, Труды Института сои и спецкультур, т. I, вып. VI (1934). [7] Harris and Ray, Biochem. Journ., XXVII, 590 (1933). [8] Emmeric and Eckelen. Biochem. Journ. XXVIII, 4 (1934). [9] Schlemmer, Bleyer u. Cahnmann, Biochem. ZS., Bd. 254, H. 1—3 (1932). [10] Bezssonoff, Bull. de la Soc. de Chim. biol., XIII, 8 (1931).] [11] Birch, Harris, and Ray, Biochem. Journ., XXVII, 580 (1933).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

PÉTROGRAPHIE

DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES TECTITES

Par Fr. Loewinson-Lessing, de l'Académie

Depuis que Fr. Suess (1), dans son travail sur les moldavites, a établi la notion de tectites comme de météorites vitreux, la plupart des chercheurs continuent à considérer les moldavites, billitonites, australites et autres formations similaires comme un type spécial de météorites. Toutefois, le caractère très particulier de ces verres ne s'en impose pas moins à l'attention, donnant lieu à diverses comparaisons et réflexions. Très interessant à ce point de vue est le travail capital de Lacroix (2) sur les tectites nombreuses et originales, recueillies, par lui dans l'Indo-Chine et que L. Koulik désigne par le terme heureusement choisi d'indochinites. Lacroix donne une conception parfaitement originale de la formation des tectites par voie d'oxydation d'une association de métaux légers (Si et autres, mais non pas Fe) au cours de leur traversée de l'espace céleste et de l'atmosphère terrestre, soulignant par cela même leur situation particulière parmi les météorites.

Dans un mémoire récemment paru Novacek (3) compare toutes les analyses de tectites disponibles, y compris quatres nouvelles analyses de moldavites, et après les avoir recalculées et discutées, arrive à conclure que les tectites diffèrent de tous les produits silicates, artificiels. C'est là certainement un argument de plus contre l'origine terrestre des tectites. Je me propose de montrer que par leur composition chimique les tectites ne peuvent être comparées à aucune roche éruptive connue. Les analyses réunies par Novaček ont été recalculées par E. Struve suivant mes formules. Ces caractéristiques magmatiques mettent mieux en relief les particularités du caractère chimique des tectites. Dès le premier regard sur le tableau des analyses, avant même de les mettre en formules magmatiques, deux traits spéciaux de la composition chimique sautent aux yeux: c'est la faible teneur en alumine et celle relativement insignifiante en alcalis, pour des roches aussi riches en silice. La haute teneur en silice, dépassant dans bien des cas 80%, temoigne également la singularité des tectites, mais ne suffit pas à elle seule pour nier la possibilité de trouver des analogues parmi les liparites acides ou les porphyres quartziques.

L'examen du coefficient d'acidité et des caracteristiques magmatiques nous amène à la conviction que la grande majorité des tectites diffère de tous les types chimiques connus de roches éruptives terrestres.

Novaček cite eu tout 50 analyses qui toutes ont été recalcuées par E. Struve. Il en faut cependant écarter les analyses V et XI, comme incomplètes. A part viennent se placer les trois analyses (№ 26, 27 et 28)

Table 1

Météorites	$\overline{R}O$	$R_2O : RO$	α
I	1.59	1 : 2.39	6.21
II	1.81	1 : 3.36	5.01
III	1.14	1 : 2.02	4.35
IV	1.33	1 : 2.65	5.49
V*	0.54	? ?	12.39?
VI	0.87	1 : 1.35	6.56
VII	1.52	1 ; 7.45	5.23
VIII	1.37	1 : 2.51	6.16
IX	2.37	1 : 3.41	4.95
X	1.10	1 : 3.76	6.08
XI**	0.35	? ?	5.15
XII	1.28	1 : 2.15	5.33
XIII	1.10	1 : 3.41	6.56
XIV	1.01	1 : 3.10	5.05
XV	0.82	1 : 1.63	4.89
XVI	1.35	1 : 2.74	6.61
XVII	1.24	1 : 2.80	5.16
XVIII	1.32	1 : 3.08	4.98
XIX	1.90	1 : 4.20	5.60
XX	2.65	1 : 3.89	5.73
XXI	1.59	1 : 2.56	6.33
XXII	1.47	1 : 2.27	6.06

Table 2

Météorites	$\overline{R}O$	$R_2O : RO$	α
1	0.80	1 : 4.82	9.42
2	1.76	1 : 3.19	5.42
3	1.57	1 : 3.54	4.90
4	1.55	1 : 3.85	3.39
5	1.60	1 : 3.67	3.98
6	1.65	1 : 4.34	4.27
7	1.66	1 : 4.16	3.67
8	1.72	1 : 5.23	3.48
9	1.81	1 : 3.19	3.60
10	1.69	1 : 3.81	3.75
11	2.11	1 : 3.98	3.65
12	1.56	1 : 3.10	4.01
13	2.02	1 : 4.66	3.84
14	1.68	1 : 3.72	3.97
15	0.73	1 : 1.75	13.14
16	0.52	1 : 2.00	13.41
17	1.40	1 : 2.78	5.38
18	1.73	1 : 3.07	5.45
19	1.60	1 : 4.44	3.25
20	2.20	1 : 2.72	3.88
21	2.18	1 : 3.17	3.60
22	1.70	1 : 3.24	3.68
23	1.86	1 : 3.75	3.70
24	2.48	1 : 7.49	3.50
25	0.75	1 : 3.92	9.75
26	0.85	16.14 : 1	4.63
27	1.05	3.85 : 1	5.00
28	0.61	3.07 : 1	3.23

Table 3

Roches éruptives	$\overline{R}O$	$R_2O : RO$	α
Liparites	< 1.25	4 : 1	> 4
Liparito-dacites .	1.1	1 : 1	3.6
Granits	< 1.25	1.7 : 1	3.9
Alaskit	1	5 : 1	4.38
Oxykeratophyres ultra-acides et grarudites quartziques	1	10 : 1	5.55
Pantellerites . . .	1.7	1.6 : 1	3.56
Granits aplitiques	1	5.2 : 1	5.55

de tectites provenant de trois régions différentes de l'Amérique du Sud. Ces tectites diffèrent de toutes les autres par leur haute teneur en alcalis, en même temps qu'elles se distinguent de la plupart des tectites par une teneur plus grande en alumine; ceci les rapproche des roches éruptives terrestres. D'après leur coefficient d'acidité et toutes les autres caracteristiques, ces trois tectites rentrent parfaitement dans le cadre des liparites et il y a tout lieu de croire qu'en effet ce sont là des analyses de verres liparitiques et non pas de tectites d'origine météorique. Toutes les autres analyses, nonobstant une certaine variété, diffèrent essentiellement des liparites et de toutes autres roches éruptives acides à nous connues. Parmi ces dernières nous ne connaissons pas d'espèces à coefficient d'acidité dépassant trois ou trois et demi, et souvent encore beaucoup plus élevé, ni dont le coefficient de $\overline{R}O$ dépasse en même temps tant soit peu sensible-

* Analyse incomplète. Les alcalis MgO, MnO et FeO n'ont pas été déterminés.
** Analyse incomplète. Les alcalis Fe_2O_3, FeO et MnO n'ont pas été déterminés.

ment l'unité et avec prédominance des terres alcalines sur les alcalis.

En raison des caracteristiques magmatiques chimiques, ainsi que de certaines particularités de la composition chimique globale,—en somme, du fait de tout leur facies chimique, 45 sur 50 analyses des tectites examinées ne se rattachent à aucun type connu de roche éruptive terrestre et représentent par conséquent un type spécial, distinct des espèces magmatiques telluriques. Cette conclusion souligne la singularité des tectites; et si les tectites sont en effet des météorites, cette conclusion complète et corrobore la conclusion analogue que j'ai tirée pour les météorites litho-sidérites cristallins.

Les questions de la composition chimique des tectites ont été considérées par plusieurs auteurs déjà, mais, à mon avis, elles n'ont pas encore été dûment élucidées. Ainsi Suess, par exemple, est arrivé à la conclusion erronée d'une analogie existant entre la composition chimique des tectites avec celles des roches éruptives. «Schon die ältesten Prüfungen haben trotz mancher offenkundiger Ungenauigkeiten ergeben, dass die chemischen Bestandteile in dem Glase in Verhältnissen enthalten sind, welche bei Eruptivgesteinen häufig vorkommen....», écrit il dans sa monographie bien connue (p. 233). Ceci est, sans doute, inexact; car s'il est vrai que qualitativement dans la composition des tectites les mêmes éléments entrent que dans celle des roches éruptives, ce sont précisément les rapports quantitatifs de ces éléments qui ne correspondent guère à ceux connus pour les roches éruptives. Ce défaut de correspondance toutefois n'apparaît avec une netteté suffisante qu'après un recalcul des analyses en formules et coefficients magmatiques, comme il est montré plus haut.

Lacroix, avec la perspicacité, qui lui est propre, a justement souligné qu'à proprement parler parmi les roches éruptives terrestres il n'y en a pas de strictement comparbles aux tectites. Il estime pourtant que les tectites pourraient être rapportées au groupe des roches calcoalcalines en qualité de rhyolites à plagioclases et de shoshonites quartziques. Mais il n'existe pas de rhyolites à plagioclases pas plus que de shoshonites quartziques, et il paraît peu probable que de pareils effusifs soient encore à trouver. Il serait donc plutôt indiqué de renoncer à des tentatives de trouver parmi les roches terrestres des analogues des tectites. Lacroix fait valoir comme trait caractéristique des tectites, leur excédent d'alumine, même à la condition de considérer la totalité de la chaux comme feldspathique. Ceci est sans doute exact pour la grande majorité des tectites; mais il y en a tout de même à qui cette caractéristique ne saurait convenir. C'est ainsi, par exemple, que dans un des billitonites (№ 20), dans un des moldavites de Trébitch (№ IX, XI XVII,) et dans quelques autres échantillons on ne constate pas seulement l'absence de tout excédent d'alumine, mais au contraire, elle y est en défaut. D'autre part, l'alumine en excès se trouve relativement assez souvent en l'insignifiante quantité d'environ 1%, il est vrai, dans les liparites et kératophyres quartziques. Un examen, même rapide, des analyses de ces laves ou verres volcaniques en fait signaler celles qui présentent un excédant assez considérable d'alumine. C'est ainsi, par exemple, que dans l'obsidienne du volcan de Samsar et dans un verre liparitique du Kamtchatka l'excédant d'alumine atteint 3% et même un peu davantage, dans un des marécanites près de 4% etc. Aussi, loin de vouloir nier l'importance de cet indice comme d'un des traits caractéristiques du caractère chimique d'un grand nombre ou peut-être

même de la majorité des tectites, nous ne saurions le considérer comme suffisant. Cet exemple, ainsi que nombre d'autres, met en évidence l'insuffisance d'une seule particularité chimique quelconque pour permettre de caracteriser et de diagnostiquer avec certitude tel ou tel autre système silicate. Une solution determinée et exacte de la question ne s'obtient qu'en tenant compte de plusieurs indices combinés. Si plusieurs indices chimiques nous disent la même chose, ou, plutôt, si une pluralité d'indices combinés nous présente tel ou tel autre tableau qui correspond à un facies chimique determiné propre à une roche éruptive connue, ou qui, au contraire, nous offre du facies inconnu parmi les roches éruptives, on peut affirmer avec certitude que le système en question peut être classé parmi les types déjà connus de roches éruptives, ou, au contraire, en inférer qu'il s'agit d'un type special, non connu pour les roches éruptives. J'estimais et j'estime toujours que pareille combinaison décisive est formée par mes trois coefficients: la valeur du coefficient de $\overline{R}O$, la valeur de r c'est-à-dire le rapport entre les alcalis et les terres alcalines et le coefficient d'acidité α. En appliquant ceci aux tectites, on peut dire que d'après chaque indice pris séparément on pourrait les comparer à telles ou telles autres roches terrestres. Mais en se rapprochant de quelque type de roche éruptive par un de ces indices, les tectites ne s'en rattachent à aucun par l'ensemble de leurs caractéristiques chimiques.

Dans sa belle monographie sur les tectites Lacroix écrit: «Ces divers types magmatiques peuvent être intégrés dans la serie des roches calco-alcalines en qualité de rhyolites à plagioclases et de shoshonites quartziques, mais en réalité parmi les roches terrestres l'on ne connaît aucun cas qui leur soit strictement comparable. Et ceci est un argument devant être ajouté à beaucoup d'autres pour considérer les tectites comme d'origine extraterrestre» (p. 199).

En laissant de côté la tentative de chercher des analogues des tectites parmi les types non encore découverts de roches éruptives, j'adhère entièrement à la conclusion de Lacroix, mais je la formule encore plus catégoriquement, et j'affirme que parmi les roches éruptives il n'y en a pas qui soient analogues aux tectites. Si, de par le coefficient d'acidité, l'on peut comparer beaucoup de tectites aux granits, aux adamellites, aux diorites quartziques et au santorinite, si parmi les roches éruptives il y en a assez qui leur sont comparables par la valeur du coefficient de $\overline{R}O$ et, à plus forte raison, par celle du rapport de $R_2O : RO$, en revanche il n'existe, guère, de types qui correspondent entièrement aux tectites. De pareils types acides et souvent ultra-acides, avec un grand coefficient de $\overline{R}O$, c'est-à-dire avec prédominance plus ou moins considérable des monoxydes sur les sesquioxydes et en même temps roches alcalino-terreaux, c'est-à-dire marqués d'une prédominance plus ou moins considérable des terres alcalines sur les alcalis, ne se trouvent pas parmi les roches terrestres, et nous ne voyons pas qu'il y ait lieu croire que de pareils types soient encore à découvrir sinon dans quelques facies marginales ou hybrides. Nous avons donc toutes raisons de considérer comme établi que par leur facies chimique les tectites n'ont pas d'analogues parmi les roches éruptives, ni intrusives, ni effusives, y compris les verres volcaniques.

Je ne puis m'engager ici dans l'analyse de l'ingénieuse interprétation de la genèse des tectites que donne Lacroix, tout en faisant ressortir le caractère conjectural; qu'elle se vérifie ou non, en tout cas elle a son importance, comme corroborant du côté de la genèse également la singula-

rité des tectites, si bien mise en relief par leurs conditions de gisement que par leurs particularités morphologiques et chimiques.

Manuscrit reçu
le 20. IV. 1935.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] F. Suess, J. g. K-A (1900) 193. F. Suess, Mitt. Geol. Ges. Wien, VII, 51—121 (1914). [2] A. Alacroix, Arch. Mus. d'Hist. Natur. ser. 9, t. VIII (1932). A. Alacroix, C. R. 188, 284 (1929). A. Alacroix, C. R. 193, 265 (1931) [3] R. Novaček, Bull. Int. Acad Sci. de Bohême, I (1932). [4] F. Hanus, Bull Int. Acad. Tih (1928). [5] C. v. John, Ver. g. R.—A., 179 (1899). [6] H. Summers, Proc. Roy. Soc. Victoria, 21, Part II, p. 423—448 (1909).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64).

ZOOLOGY

NEW OPHIURANS FROM THE SEA OF JAPAN. I.

By A. M. DJAKONOV

(Communicated by S. A. Zernov, Member of the Academy, 10. VI. 1935)

1. Ophiopenia vicina sp. n.

Near to *O. disacantha* Clark from the Bering Sea but differs from the latter in some characters. Disk more or less pentagonal or rounded interradially, flat, 3.3—9.3 mm in diameter; arms short, coarse, up to 13.4 mm long.

Disk covered with numerous small irregular, often angular granula-like scales, among which the larger plates, especially the primary central and 5 radial, the radial shields and a large oblong interradial are quite distinct, even in the adult specimens (D=9 mm), while in the adult *disacantha* they are obscured by the small scales. Beside them there are some smaller round plates surrounded by scales. Radial shields long, narrow, twice as long as broad, widely separated. On the arms the minute scales are much less developed than in *disacantha*; they do not form complete circles around the dorsal arm plates but are interrupted in the middle; in small specimens they are completely wanting. Upper arm plates transversely oval, much broader than long and much more swollen than in *disacantha*; although the intermediate scales are wanting, the upper arm plates are separated from each other by naked skin, as in *O. tetracantha* Clark.

Disk below is closely covered by minute uniform granules. Genital slits very short, chink-shaped, lying against the inner margin of the first side arm plate. Oral shields transversely oval but with produced proximal angle, and therefore slightly heart-shaped; all five oral shields bear minute madreporial pores, situated along the distal margin. Adoral shields large, tetragonal, broadly in contact with each other. Oral plates small, flat, not swollen, and knob-shaped, as in *disacantha*. Oral papillae two on a side (sometimes three), inner at apex of jaw (the infradental papilla) triangular, outer broad, scale-like, slightly grooved at the margin; sometimes, mostly in the Okhotsk specimens, there is a third additonal papilla, situated behind the infradental one. Beside them, the pointed

scale-like tentacle scale (additional papilla of Matsumoto) of first tentacle pore is usually quite visible between the inner ant outer oral papillae, as in some Amphiurids. First under arm plate pentagonal, small, longer than broad, next plate tetragonal, farther they gradually become nearly circular and very swollen; they are separated from each other by naked skin (in *disacantha* they are in contact). From the first under arm plate arises, as in *disacantha*, an unpaired oblong papilla, which projects into the mouth slit and protects both second tentacle pores. Side arm plates distinctly swollen, do not meet with each other either dorsally or ventrally; each carries two nearly suboval very short ovoid and blunt spines, the lower perhaps a trifle longer; they are about one-half as long as the joint; in the basal arm joints the upper and distal margins of the side arm plates are occupied by some small granules, but the number of these granules is considerably smaller than in *disacantha*, and one granule just above the upper spine is much larger than the other and, being not smaller than the latter, may be taken for a supplementary spine. In larger specimens, there is another large granule between the arm spines. No tentacle scales, but the lowest arm spine is situated very close to the pore and acts as a protecting scale (as in *disacantha*).

Distribution.

Sea of Japan: 1) South from the Furugelm Island, 98.8 m, Exped. Pacific Inst. of Fisheries, F. I. S. «Vorovski», 29. V. 1926, Sachs (1 sp.); 2) Peter the Great Bay, 42°20′. 6 N./131°07′. 5 E., 128 m, sand, Exped. Hydrolog. Inst., St. 393/60, 7.X.1930, Tarasov (2 sp.); 3) Ibidem, 42°26′. 8 N./131°28′. 5 E., 100—120 m., sand, Exped. the same, St. 398/65, 8.X.1930. Tarasov (1 sp.). Okhotsk Sea: 4) 49°12′ N./145°21′ E., 443 m, mud and gravel, Exped. Hydrolog. Inst., St. 211, 5.VIII.1932, Ushakov (3 sp.); 5) 51°36′. 6 N./151°46′ E., 418 m, slime-sand, Exped. the same, St. 217, 10.VII.1932, Ushakov (2 sp.); 6) 55°32′. 4 N./149°14′ E., 335 m, mud, slime-sand, and gravel, Exped. the same, St. 252, 13.IX.1932, Ushakov (1 juv.).

It is remarkable that in the Okhotsk Sea this species occurs at much greater depths than in the Sea of Japan.

2. Amphiura Lepidevaspis sp. n.

Belongs to the group *A. filiformis* Müll.-*borealis* Sars, since it has the peculiar widened arm spine.

Disk roundish, pentagonal, in the largest specimen 8.6 mm in diameter, arms long, narrow, 6—7 times longer than diameter. Disk covered with numerous rather coarse scales of different size, which are larger in the middle and around the radial shields; primary plates are very distinct; in *A. filiformis*, *borealis*, and *leptotata* Clark the disk scales are uniform

and much smaller. Radial shields elongated, triangularly oval, twice as long as broad, proximally divergent, distally narrowly separated. Upper arm plates transversely oval, much broader than long, the outer margin largely rounded, the inner margin produced in an obtuse angle with straight lateral sides; they are nearly or quite in contact. Disk below is covered with minute scales only in the outer two thirds, the inner parts remain bare (in *filiformis*, *borealis*, and *leptotata* wholly bare). Genital slits long. Oral shields rhomboidal, with rounded corners, nearly as lond as broad. Adoral plates nearly triangular, much narrower within that without, do not touch each other. Oral papillae two on a side: the inner at apex of jaw thick and triangular, larger than the small triangular outer papilla, which is erect and attached to the adoral plate. Between the oral papillae there is an additional scale-like pointed papilla, situated somewhat deeper in the mouth slit (tentacle scale of the first oral pore). First under arm plate small, pentagonal, with distal margin narrower; succeding plates large, pentagonal, nearly as long as broad; the proximal angle more ar less produced, distal margin distinctly concave, with rounded lateral corners; in the outer parts of arms, the under arm plates become longer; they are quite in contact. Side arm plates moderate, do not meet each other either dorsally or ventrally; each carries 5 or 4 rather long acute spines (in the outer parts only three spines); the second spine from below is remarkably widened, flatened, and hatchet-shaped at the tip, as in *foliformis* or *borealis*; but the other spines are thicker than in *foliformis*. The two lowest spines are somewhat longer than the joint. Tentacle pores large, without tentacle scales.

Distribution.

Sea of Japan: 1) Gulf of Tartary, 47°04′.5 N/138°56′ E., 73 m, gravel. Exped. Hydrolog. Inst., St. 6/408, 13.VII.1930, Ushakov (3 sp.); 2) Peter the Great Bay, 42°36′.6 N./132°20′.5 E., 90—95 m, sand, Exped. the same, St. 376/43, 2.IX.1930, Tarasov (3 spec.); 3) Ibidem, from the Askold Island to the South, 88 m, mud, Exped. Pacific Inst. of Fisheries, St. 10, 29.VIII.1930, Shurin (2 sp.); 4/ Ibidem, 42°22′.1 N./131°05′.7 E., 100 m, sand, Exped. Hydrolog. Inst., St. 391/58, 7.X.1930, Tarasov (1 sp.); 5) Sea of Japan, 97—92 m, mud and sand, Exped. Pacific Inst. of Fisheries, «Rossinante», 16.XI.1930, Derzhavin (1 sp.).

Zoological Institute,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad

Received
10. VI. 1935.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1935. Volume III (VIII), № 4 (64)

ZOOLOGY

NEW MATERIAL ON THE DISTRIBUTION OF THE INDIAN SNAKE *LYCODON STRIATUS* (SHAW) (*OPHIDIA, COLUBRIDAE*) IN SOVIET MIDDLE ASIA

BY S. A. ČERNOV.

(*Communicated by S. A. Zernov, Member of the Academy, 5. V. 1935.*)

In one of my latest papers I pointed out that two species of snakes that had been formerly regarded as belonging to the genus *Contia*, *C. satunini* Nik. and *C. transcaspica* Nik., in reality represent, in the fauna of the USSR., the genus *Oligodon*. Of these two species *Contia satunini* is north-east subspecies of *Oligodon melanocephalus* while *C. transcaspica* belongs to the species *Oligodon taeniolatus*, widely distributed in South Asia.

In the present article I discuss one more species belonging to the genus *Contia*, *C. bicolor* Nik., of which little is known.

Contia bicolor was described in 1903 by A. Nicolsky (3), who had at his disposal two specimens. One of them (No 10006) was brought by N. Zarudnyj from East Persia (more accurate knowledge of the place is lacking), the other (No 10013), by C. Bilkevič from Kulkulab (Turkmenia).

At present the number of known species of *C. bicolor* has somewhat increased. Thus, in the collections of the Zoological Institute, Academy of Sciences, USSR, we find the following specimens: specimen (No 6909*) brought by Grum-Gržimajlo from Djilian-Tau (Baljuan in Tadjikistan) in the eighties of the last century, specimen (No 10160) found by Filipovič in the vicinity of Astrabad and specimen (No 12447) caught in 1928 in the neighbourhood of Termes by the members of the Middle Asia expedition conducted by Prof. E. Pavlovskij.

In 1934 this snake** was caught in the Guissar valley by me, A. Gvozdev, and V. Georgievskyj, members of the Guissar detachment of the parasito-

---

* Though this specimen had been entered in the inventory, it had not been determined, and therefore is not mentioned in the corresponding volume of «The Fauna of Russia» (Nicolsky, Reptilia, v. 2. Ophidia).

** This specimen was photographed but unfortunately has not been preserved.

logical expedition of the Academy of Sciences, while A. Ivanov and V. Gusakovskij found a shrivelled piece of the body in the vicinity of Kabadjan.

The examination of the specimens on which the original description of the species of *Contia bicolor* had been based, disclosed, first of all, some mistakes in the descriptions known till then. Thus the specimens Nos 10006 and 10013, as well as other snakes of this species which were at my disposal, had 17 rows of scales round the middle of the body instead of 15, the number of abdominal plates did not exceed 192, and the nostril was split between the two nasal shields. This last correction is of great importance, the more so as the shape of the nasal shields of the species we are interested in is quite different from that of the other species belonging to the genus *Contia*.

Further examination of our specimens showed that they differ greatly in certain other external morphological characters from the other species of the genus *Contia*, viz., an extremely elongated frenale, a characteristic colouring of the body, and a vertically eliptical pupil [this last character, however, is to be observed in certain other species of the genus *Contia* (1)]. Although, as appeared from my comparisons, *Contia bicolor*, on the basis of its external morphology, should be regarded as belonging to the genus *Lycodon*, this question can be definitively settled only by a craniological investigation. The upper jawbone of the two sculls of *C. bicolor* examined has a curvature characteristic of the genus *Lycodon* and is less than half the length of the lower jaw. On each of the upper jawbones there are five teeth separated from the other maxillary teeth by a wide toothless space. These first three anterior maxillary teeth gradually increase in size towards the back of the mouth, while the size of the last two anterior maxillary teeth abruptly increases in the same direction. There are 8 posterior maxillary teeth; the two posterior ones are markedly larger than the rest; others are of a more or less the same size. The mandibular teeth are likewise separated into two groups by a narrow toothless space. The length of the anterior mandibular teeth abrubtly increases towards the back of the mouth; there are four of them; the posterior mandibular teeth somewhat decrease in size towards the back of the mouth; there are form 10 to 12 of them. The above described shape, size, and arrangement of teeth is characteristic of the genus *Lycodon* and has nothing in common with those of the genus *Contia* (snakes of the genus *Contia* have no toothless space on the jaws, and all their teeth are of much the same size).

A comparison of our specimens with those of the genus *Lycodon* in the collections of the Zoological Institute, as well as the data found in the literature, point to their obvious propinquity to the species *Lycodon striatus* (S h a w) occurring in South Asia. Our specimens differ from the latter by a large number of light transversal bands, of which our snakes have more that 45*, whereas *Lycodon striatus* has only from 11 to 18 (5), and by a great number of ventral and subcaudal shields (see Table).

---

* Of these only the bands on the fore part of the body are clearly marked.

	Nos	Locality	Sq.	Ventr.	Scd.	Lab.	Temp.	Upper labials that touch the eye
Moscow Zool. Inst. Acad. Sci. USSR	10006 (type)	East Persia . . .	17	189	65	8—8	2+2	3, 4, and 5th
	10013	Kulkulab	17	190	59	8—8	2+3	4 and 5th
							1+2	3, 4, and 5th
							2+3	
	10160	Cara-su (Astrabad)	17	192	57	8—8	2+2	3, 4, and 5th
								3 and 4th
	6909	Baljuan	17	182	63	7—8	2+3	4 and 5th
	12447	Termes	17	191	57	8—8	2+2	3, 4, and 5th
Moscow Zool. Museum	Without Nos.	Kushka	17	190	59	8—8	2+3	3, 4, and 5th
		Tajan	17	180—183?	66	8—8	2+3	3, 4, and 5th

At the present time we are unable to judge of the craniological characters because the data of Wall (5) are based on a single, somewhat defective scull of *L. striatus*. An examination of the specimens in the possession of the Zoological Museum of the Moscow University determined by V. Elpatjevsky and L. Sabanejev (2) as *L. striatus*, showed their absolute identity with our specimens, which had been known before by the name of *Contia bicolor*. Taking into consideration the above-mentioned differences existing between

the specimens found in Persia and Middle Asia and those found in India and Ceylon, I deem it necessary to separate the former into a special subspecies, *Lycodon striatus bicolor* (N i k.). There are reasons to suppose that the range of distribution of this species includes also the North-Western India.

We found *Lycodon striatus bicolor* in the immediate vicinity of the loess precipice of a hill, situated at a distance of approximately 0.5 km to the east from the village of Gissar. The snake was lying curled up in a 5 cm crevice of a block of loess damp after the spring rains.

As is known, the snakes belonging to the genus *Lycodon* lead a nocturnal life. *Lycodon striatus bicolor* is no exception in this respect. In the terrarium, during the day *L. striatus bicolor* would creep under some stones or into the crevices of the ground. At night the snake would crawl out of its diurnal retreat and could be seen lying on a wooden beam in the upper part of the terrarium. When the snake was creeping slowly, its head was touching the ground and the snake seemed to «explore» the ground with it, trying to hide in a fissure or under some object lying on the ground. When

moving rapidly, the snake lifted its head and the fore part of its body to the heigth of about 2 cm, making sudden jerks forward with the fore part of its body. The photograph shows the characteristic position of the snake's body before the beginning of rapid movement*.

During the snake's progress the coils of its body are alternately raised above the surface of the ground. The bite of *Lycodon striatus bicolor* has little effect.

Received
5. V. 1935.

Zoological Institute.
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

REFERENCES

[1] G. Boulenger. Catalogue of Snakes Brit. Mus., II, 255 (1894). [2] W. Elpatjewsky u. L. Sabanejew, Zool. Jahrb. Abt. Syst., **24,** 256 (1907). [3] A. Nikolsky, Ann. Mus. Zool. Acad. Sci., VIII, 96 (1903). [4] A. Nikolsky. Ann. Mus. Zool. Acad. Sci. p.96 (1903). [5] Černov, C. R. Acad. Sci. URSS, I, **5**, 350 (1935). [6] F. Wall. Snakes of Ceylon, p. 148 (1921).

* The photograph was taken by A. I. Ivanov, member of the Tadjik Base of the Academy of Sciences of the USSR, to whom I am greatly indebted for a series of other photos.